Der Einfluß der Endgruppen auf die Glastemperatur und die Fließtemperatur von linearen Polymeren.

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

1961

vorgelegt von
Ulf Rohde - Liebenau
aus Berlin

Druck:

Ernst - Reuter - Gesellschaft
der Förderer und Freunde der Freien Universität e.V.

Dissertations - Druckstelle

Berlin-Dahlem, Garystr. 45, Tel.: 76 52 61, App. 668

Der Einfluß der Endgruppen auf die Glastemperatur und die Fließtemperatur von linearen Polymeren.

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Ulf Rohde - Liebenau
aus Berlin

6264/61

1. Referent : Herr Professor Dr. K. Ueberreiter

2. Referent : Herr Professor Dr. Dr. Dr. I.N. Stranski

Mündliche Prüfung am 16. 6. 1961.

Promotion am 19. Juli 1961

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Diese Arbeit wurde im Fritz - Haber - Institut der Max - Planck - Gesellschaft in Berlin - Dahlem unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter durchgeführt.

Für die ständige Förderung der Arbeit und viele Anregungen, sowie für die Gewährung dieses Arbeitsplatzes möchte ich Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

1) E i n l e i t u n g 7

2) P r ä p a r a t i v e r T e i l

21) Herstellung der Initiatorsubstanzen 9
22) Polymerisation 12
23) Fraktionierung 17
24) Verseifung 17

3) M e s s e r g e b n i s s e 19

31) Molekulargewichtsbestimmung 22
32) Fließtemperatur 27
33) Glastemperatur 29
34) Spezifisches Volumen 32
35) Infra - Rot - Spektren 35

4) D i s k u s s i o n 38

41) Makromoleküle als binäres System aus End- und Mittelgruppen 39
42) Einfluß der chemischen Konstitution der Mittelgruppen 40
43) Einteilung der Endgruppen 44
Eigenschaften der Brücken - Endgruppen 45
Eigenschaften der freien Endgruppen 47
44) Experimentelle Ergebnisse mit Fremd-Endgruppen 54
Zahl der Fremd - Endgruppen pro Makromolekül 55
45) Fließtemperatur 60
46) Viskosität in Lösung 63

5) Z u s a m m e n f a s s u n g 71

6) Literaturverzeichnis 73

1) Einleitung

Die Höhe der Glastemperatur und der Fließtemperatur von linearen Polymeren hängt nicht nur von der chemischen Konstitution der Polymeren, sondern auch von dem Gehalt an Endgruppen ab. Bisher wurde das Verhalten von Polymeren mit Endgruppen, die den gleichen chemischen Aufbau wie die Mittelgruppen haben und hier Eigen - Endgruppen genannt werden, untersucht (1a - m), wobei trotz der gleichen chemischen Konstitution erhebliche Unterschiede in den Glastemperaturen und Fließtemperaturen der Endgruppen bzw. der Mittelgruppen auftreten.

Die vorliegende Arbeit hat als Ziel, den Einfluß der Endgruppen genauer zu untersuchen. Das setzte die Herstellung von Polymerisaten voraus, deren Endgruppen andere thermokinetische Eigenschaften als die Mittelgruppen haben. Fremd - Endgruppen, und zwar Triphenylmethylderivate, eigneten sich besonders als Endgruppen, denn ihre Glas- und Fließtemperaturen liegen über der Glas- und Fließtemperatur der Styrol - Mittelgruppen, wie in den Abschnitten 434 - 436 ausgeführt wird. Styrol wurde deshalb als Mittelgruppe gewählt, weil schon einige Veröffentlichungen (1a - c) über Polystyrole mit Styrol als Eigen - Endgruppen vorliegen.

Es wurden Polymerisate mit kleinsten bis mittleren Polymerisationsgraden hergestellt. Bei den sehr langen Ketten wird der Einfluß der Endgruppen kleiner als die Messgenauigkeit, und es treten nur die Eigenschaften der Mittelgruppen in Erscheinung.

Außer dem Trichlor-triphenylmethyl - Rest wurde auch der Triacetoxy-triphenylmethyl - Rest als Endgruppe verwendet. Die Ergebnisse für Polymerisate mit Triacetoxy-triphenylmethyl - Endgruppen sind denen für Polymerisate mit Trichlor-triphenylmethyl - Endgruppen so ähnlich, daß nur die Resultate der Trichlor-triphenylmethyl - Endgruppen diskutiert werden.

Da nicht alle Fraktionen zwei Trichlor-triphenylmethyl - Endgruppen hatten, mußten sowohl die Molekulargewichte kryoskopisch als auch die Zahl der Endgruppen aus dem Chlorgehalt bestimmt werden. Die Glastemperaturen wurden teils refraktometrisch, teils dilatometrisch bestimmt. Die Fließtemperaturen wurden mit dem Schmelzpunktautografen (2) gemessen. Von einem Teil der Fraktionen wurden Infra - Rot - Spektren aufgenommen.

In der Diskussion wird versucht, die Glastemperatur für einen beliebigen Polymerisationsgrad aus dem Gehalt an Trichlor-triphenylmethyl - bzw. Styrol - Endgruppen und Mittelgruppen und den Glastemperaturen der drei Arten von Gruppen zu berechnen. Die Höhe der Glastemperatur der End- bzw. der Mittelgruppen wird durch die unterschiedliche Beweglichkeit der Gruppen und die verschiedenen Kohäsionskräfte erklärt.

21) Herstellung der Initiator-Substanzen

211) Trichlor-triphenylchlormethan

Das Trichlor-triphenylchlormethan wurde nach den Angaben von Gomberg und Cone (3) mittels der Friedel-Craft'schen Synthese aus Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol hergestellt:

$$CCl_4 + 3C_6H_5Cl \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_4Cl)_3CCl + 3\,HCl$$

Das Doppelte der stöchiometrischen Menge an Chlorbenzol gelangte zur Anwendung, wobei der Überschuß als Lösungsmittel für das entstandene Produkt diente. Abgerundet ergaben sich für jeden der fünf Ansätze 100 ml Tetrachlorkohlenstoff, 600 ml Chlorbenzol und 135 g wasserfreies Aluminiumchlorid. Der Kolben wurde während der Zugabe des Aluminiumchlorides auf 70° und abschließend für 1/2 Std. auf 100° erwärmt.

Der Kolbeninhalt wurde zur Zersetzung der Additionsverbindung in eine Salzsäure-Eismischung gegossen und weiteres Chlorbenzol als Lösungsmittel zugefügt. Nach dem Trocknen über Chlorkalzium wurde das Chlorbenzol im Vakuum soweit wie möglich abdestilliert. Der verbleibende schwarze Rückstand kam, mit Petroläther versetzt, für einige Tage in den Kühlschrank, wobei sich ein Teil der Substanz kristallin abschied. Diese, noch recht unreine Substanz, wurde in möglichst wenig heißem Benzol gelöst und dann in Benzin eingegossen. Dabei schied sich das Trichlortriphenylchlormethan ab; leider hatten aber die Verunreinigungen eine ähnliche Löslichkeit, so daß 6-7mal umkristallisiert werden mußte.

Neben dem 2, 4', 4''-Trichlor-triphenylchlormethan als Hauptprodukt bildete sich auch das 4, 4', 4''-Trichlor-triphenylchlormethan. Die äußerlich als rein erscheinende Substanz hatte wegen der Anwesenheit des Isomeren erst nach häufigem Umkristallisieren einen scharfen Schmelzpunkt von 151°. Der Schmelzpunkt der

reinen 2, 4', 4''-Trichlor-Verbindung liegt bei 154°(3). Da die Ausbeute, auf Tetrachlorkohlenstoff bezogen, ohnehin nur 25% betrug, wurde eine geringe Verunreinigung mit dem 4, 4', 4''-Isomeren in Kauf genommen. Eine Halogenbestimmung ergab den theoretischen Wert von 37,1% Chlor.

212) Trichlor-triphenylmethyl-peroxyd

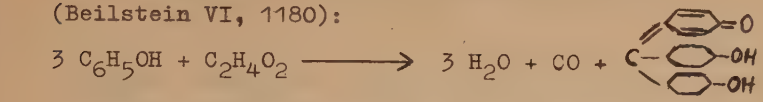
Zur Abspaltung des Chlors vom Methankohlenstoff eignete sich Zinkstaub überhaupt nicht, Eisenpulver reagierte erst beim Erhitzen, am besten ging es mit dem von G omberg (3) vorgeschlagenen Silberpulver (aus reduziertem Silberchlorid). Für die Herstellung des bis-Trichlor-triphenylmethyl-peroxydes wurde Trichlortriphenylchlormethan in Benzol gelöst und Silberpulver zugefügt. Dabei trat die kirschrote Farbe des freien 2, 4', 4''-Trichlor-triphenylmethyl-Radikals auf. Unter Umschütteln wurde bis zur Entfärbung Luft durch die Lösung gesaugt, wobei sich das Peroxyd bildete.

Nach dem Eindampfen der Lösung verblieb ein honigartiger Rückstand, der nur sehr langsam zur Kristallisation zu bringen war. Die Substanz wurde aus Benzin umkristallisiert. Die so erhaltenen Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 126°. Das war auf die Anwesenheit des 4, 4', 4''-Trichlortriphenylmethylperoxydes zurückzuführen, denn das reine 2, 4', 4''-Trichlortriphenylmethylperoxyd hat einen Schmelzpunkt von 140° (3). Da der gefundene Chlorgehalt von 29,2% dem theoretischen (=29,3%) fast entsprach und die Substanz in der Flamme das für Peroxyde charakteristische Aufblitzen zeigte, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet, zumal bei der Polymerisation bei über 200° durch Zersetzungsreaktionen ohnehin eine Verunreinigung eintrat.

213) Triacetoxy - triphenylchlormethan

Das Triacetoxytriphenylchlormethan ließ sich nicht in einer einzigen Reaktion synthetisieren. Zunächst mußte das Dioxy-fuchson (= Aurin) aus Phenol und Oxal-

säure nach dem technischen Verfahren hergestellt werden (Beilstein VI, 1180):



Es wurden drei Ansätze zu je 500 g Phenol, 300 g wasserfreier Oxalsäure und 300 ml konz. Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel hergestellt. Die Schwefelsäure-Menge war gegenüber der Vorschrift erhöht worden, damit beim Abkühlen der Kolbeninhalt nicht erstarrte. Die Oxalsäure wurde im Verlauf von 30 Std. zugefügt und der Kolben dabei auf 130° erwärmt. Die abgekühlte, aber noch warme Mischung wurde zunächst nur in 1 Liter Wasser eingegossen, wobei sich eine homogene Lösung bildete, die erst dann in 4-5 Liter Wasser gegossen wurde. Dadurch ließ sich erreichen, daß das Aurin nicht als Schmiere, sondern feinflockig ausfiel und leichter auszuwaschen war. Das erhaltene Produkt wurde in sehr verdünntem Ammoniak gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt.

Nach Gomberg und Snow (4) wurde das Aurin mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumazetat 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Das so gewonnene 4, 4', 4''-Triacetoxy-triphenylcarbinol hatte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 172°. Das Carbinol wurde in benzolischer Lösung mit Acetylchlorid gekocht, dabei bildete sich das Triacetoxy-triphenylchlormethan. Die eingeengte Lösung lieferte nach dem Versetzen mit Benzin Kristalle, die nach dem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 169-172° hatten. Bei längerem Aufbewahren, auch in der Dunkelheit, spaltete das Triacetoxy-triphenylchlormethan Acetylchlorid ab unter Bildung des roten Diacetoxy-fuchsons. Beim Erwärmen trat diese Abspaltung schon bei 120° auf und war am Schmelzpunkt vollständig.

214) Triacetoxy-triphenylmethyl-peroxyd

Das bis-Triacetoxy-triphenylmethyl-peroxyd wurde analog zu dem chlorhaltigen Peroxyd hergestellt. Beim Schütteln mit Silberpulver trat allerdings keine starke Färbung auf, da die Farbe der freien Triacetoxy-triphenylmethyl-Radikale gelb ist, und da das Hexaacetoxy-hexaphenyläthan nur zu einem geringen Prozentsatz dissoziiert ist in Lösung.

Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurden die erhaltenen Kristalle nur mit Benzin gewaschen, denn das Peroxyd ist in den üblichen Lösungsmitteln zu leicht löslich, und ein Umkristallisieren wäre mit großen Verlusten verbunden. Das Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 174-176° (Literaturwert 184-185°(4)). Die Reinigung reichte aber aus, denn bei der Polymerisation trat teilweise Zersetzung ein, wie der Geruch nach Essigsäure bewies, vergl. S. 16.

221) Die Polymerisation in Lösung

Zum Polymerisieren wurde Styrol und als Vergleichssubstanz Äthylacrylat verwendet. Die Monomeren wurden zweimal mit Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum destilliert.

Entsprechend den Angaben von Conant und Mitarbeitern (5) und Marvel, Dec und Corner (6) entstanden die Radikale erst im Reaktionsgefäß. In 100 ml Rundkölbchen füllte man die Initiatorsubstanzen, Styrol bzw. Äthylacrylat und Benzol. Nach dem Einfrieren des Kolbeninhaltes durch Eintauchen in flüssige Luft wurde das Silberpulver zugefügt und mit der Ölpumpe evakuiert. Das Abschmelzen der Kölbchen geschah unter Vakuum. Nach dem Auftauen spaltete das Silberpulver vom Methankohlenstoffatom das Chlor ab beim Trichlor- bzw. Triacetoxy-triphenylchlormethan. Die dabei auftretenden Radikale reagierten dann mit der Vinylverbindung.

Die Kölbchen wurden im Trockenschrank unter öfterem Umschütteln 20 Std. auf 70° erwärmt. Dann blieben die Kölbchen noch 8-10 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die Förbung durch die freien Radikale verschwand selbst nach dreiwöchigem Stehen noch nicht, obgleich beim Öffnen der Geruch nach monomerem Styrol zeigte, daß der Umsatz nicht vollständig war. Nach 4-5 Tagen nahm der Umsatz kaum noch zu, dagegen wurde Chlor aus den Benzolkernen abgespalten. Gomberg und Cone (3) fanden, daß nach 12 Tagen nicht nur alles Halogen vom Methankohlenstoffatom des 2, 4', 4''-Trichlor-triphenylchlormethans abgespalten worden war, sondern auch ein Viertel des Halogens der Benzolkerne!

Neben der Dauer war auch die Temperatur des Versuchs von wesentlichem Einfluß auf die Abspaltung des Chlors:

In je ein Bombenrohr füllte man 8 bzw. 11,5 g Trichlortriphenylchlormethan, 0,6 bzw. 0,7 g Styrol und 6 bzw. 10 g Silberpulver. Nach dem Einleiten von Stickstoff wurden die Rohre abgeschmolzen und in einer heizbaren Schüttelmaschine 2 1/2 Std. bei 160° geschüttelt. Beim Öffnen der Rohre entwich ein erheblicher Überdruck; das Gas bestand teilweise aus Chlorwasserstoff. Nach dem Fraktionieren enthielt die Fraktion Schm I nur etwa 4/5 der zu erwartenden Menge an Chlor, verglichen mit dem kryoskopisch bestimmten Molekulargewicht. (s. S. 19, sowie S. 55)

Nach der auf S. 12 beschriebenen Methode wurden die folgenden Ansätze hergestellt:

Tabelle I

für die Fraktionen 1 - 6

2 mal	11,5g Tri	7g Styrol	13g Ag	80 ml	Benzol
2 "	28 g "	24g "	22g Ag	50 ml	"
5 "	20 g "	16g "	18g Ag	60 ml	"

für die Fraktion 7

1 mal	25 g Tri	3,4g Styrol	27g Ag	60 ml	Benzol

für die Fraktionen Äthylacrylat 1 - 5

1 mal	25g Tri	9g Äthylacrylat	30g Ag	50 ml Benzol
2 "	25g "	6g "	30g Ag	50 ml "
3 "	25g "	3g "	30g Ag	50 ml "

(Tri = Trichlortriphenylchlormethan; Ag = Silberpulver)

Um einen weitgehenden Umsatz zu erzielen, wurde die vierfache Menge an Silberpulver eingesetzt, die stöchiometrisch erforderlich war.

Die Molekulargewichte der Ausgangssubstanzen:

Trichlortriphenylchlormethan	382,11
Triacetoxytriphenylchlormethan	452,86
Trichlortriphenylmethylperoxyd	725,3
Triacetoxytriphenylmethylperoxyd	866,8
Styrol	104,14
Äthylacrylat	100,11
Silber	107,88

Die Gewichtsverhältnisse Trichlor-Verbindung zu Styrol betragen:

2 Mole	Initiator	:	1	Mol	Styrol	=	1	: 0,136
2 "	"	:	10	"	"	=	1	: 1,36
2 "	"	:	50	"	"	=	1	: 6,82

Triacetoxy-Verbindung zu Styrol:

2 Mole	Initiator	:	1	Mol	Styrol	=	1	: 0,115
2 "	"	:	10	"	"	=	1	: 1,15
2 "	"	:	50	"	"	=	1	: 5,75

Die Polymerisation in Lösung, auch in konzentrierter Lösung, lieferte nur Polymerisate, die bis zu 6 Styroleinheiten enthielten. Die Triphenylmethyl-Radikale starteten nicht nur die Ketten, sondern brachen sie ebenso wieder ab (7). Deshalb wurde das Benzol weggelassen und der Styrolanteil erhöht. Nach dem Einfüllen von Initiator und Styrol in Bombenrohre wurde Stickstoff eingeleitet, das Silberpulver zugefügt und die Bombenrohre abgeschmolzen. Die Bombenrohre wurden auf einer heizbaren Schüttelmaschine geschüttelt.

In zwei Bombenrohre wurde Styrol unter Stickstoff eingefüllt und in das eine Bombenrohr außerdem Silberpulver. Nach dem Abschmelzen wurden die Rohre zwei Tage bei 60° geschüttelt. Das Rohr ohne Silberpulver

wies eine Fällung von Polystyrol auf beim Eingießen in Methanol, während bei der Probe mit Silberpulver keinerlei Fällung auftrat.

Offenbar tötete das Silberpulver die entstandenen Radikale. Daß bei einigen Fraktionen nur eine Trichlorphenylmethyl - Endgruppe pro Makromolekül vorhanden ist, muß auf die Anwesenheit des Silberpulvers zurückgeführt werden. Wenn das Silberpulver die Radikalbildung unterdrücken kann, muß es auch Kettenabbruch bewirken können. Wahrscheinlich wird die Kette durch Wandreaktion abgebrochen.

Ohne Lösungsmittel wurden die Ansätze hergestellt:

Tabelle II

Fraktionen	Initiator	Styrol	Silberp.	Temper.	Zeit
I-VII	2 mal 25 g Trichlor	20g	25g	90°	5 Std.
	15 g "	30g	16g	90°	5 "
A-D	2 mal 10 g "	28g	11g	45°	2 Tage
E	3,5g "	25g	4g	55°	8 Std.
Triacetoxy					
I-III	18g Triacetoxy	12g	18g + 20 ml Benzol		
	18g "	16g	18g + 15 ml "		
	18g "	18g	18g + 10 ml "		
	18g "	31g	18g --------		

alle 4 Proben wurden 30. Std. bei 80° geschüttelt.
Zeit = Dauer des Schüttelns bei der angegebenen Temperatur.

222) Block - Polymerisation mit Peroxyden

Auch die Abwesenheit des Lösungsmittels ließ die Molekulargewichte nicht in dem gewünschten Maß ansteigen. Deshalb mußte ein anderer Weg beschritten werden, und zwar wurde das Styrol mit den entsprechenden Peroxyden als Initiatoren polymerisiert. Es wurden Styrol und der Initiator in Bombenrohre gefüllt, mit Stickstoff durchgespült und dann die Rohre abgeschmolzen. Nach

dieser Methode wurden folgende Ansätze hergestellt:

Tabelle III

Fraktion	Peroxyd	Styrol	Temper.	Zeit (Std.)
Per	2g Trichlor	14,5g	210°	2
I -III 3 mal	3g "	22 g	230°	2 1/2 (x)
	2g "	14 g	230°	1
2 mal	3g "	21 g	220°	1
Per				
IV-VIII 2mal	1,7g "	28 g	190°	2
2mal	5,5g "	23 g	220°	1
Triacetoxy				
1 - 6 2 mal	3,8g Triacet.	20 g	205°	1
	2,1g "	11 g	205°	1
A - C	4,5g "	14 g	220°	1/2

Die Ansätze mit dem Trichlortriphenylmethylperoxyd waren bräunlich gefärbt und kautschukelastisch bei Zimmertemperatur. Nur bei dem mit (x) bezeichneten Ansatz war erhebliche Zersetzung eingetreten. Diese Substanz war bei Zimmertemperatur zähflüssig und fluoreszierte stark blau. Vielleicht hatten sich je zwei Moleküle Styrol unter Abspaltung von Wasserstoff zum 1,4 - Diphenylbutadien zusammengelagert.

Die mit dem Triacetoxytriphenylmethylperoxyd erhaltenen Ansätze waren bei Zimmertemperatur fest und durch Di-acetoxyfuchson rot gefärbt, das unter Essigsäureabspaltung aus dem Peroxyd entstand. Beim Öffnen der Bombenrohre konnte man den Geruch nach Essigsäure wahrnehmen.

Mit dem Triphenylmethylperoxyd wurden ebenfalls Polymerisationsversuche angestellt. Die sehr geringe Löslichkeit dieses Peroxydes störte, weil so keine kurzen Ketten wegen der geringen Initiator-Konzentration zu erhalten waren. Die Einführung von polaren Gruppen (Chlor- bzw. Acetoxy-gruppen) erhöhte die Löslichkeit der Peroxyde stark.

1,36g Triphenylmethylperoxyd und 15g Styrol wurden bei 180° zwei Stunden polymerisiert. Das Peroxyd löste sich erst dann vollständig, als das Bombenrohr die Temperatur des Ofens angenommen hatte.

23) Die Fraktionierung

Alle erhaltenen Polymerisate wurden zunächst einmal in Benzol gelöst, soweit erforderlich das Silberpulver abgetrennt und mit Methanol wieder ausgefällt, um nicht umgesetzte Ausgangsstoffe zu entfernen. Bei geringen Substanzmengen, den Fraktionen 7 und E, wurde nur ein zweites Mal umgefällt. Die anderen Polymerisate wurden in Benzol gelöst und mit Benzin bei Zimmertemperatur fraktioniert, wobei das Fällungsmittel bis zum Beginn der Fällung zugefügt und dann erwärmt wurde, bis die Lösung wieder klar war. Nach dem Abkühlen schied sich das ausgefallene Polymere gequollen ab. Das Gel wurde in Benzol gelöst und mit Methanol ausgefällt.

Die ausgefällten Fraktionen waren sehr feinpulverig. Zuerst wurden sie im Exsikkator über Chlorkalzium vorgetrocknet und dann im Vakuumtrockenschrank zwei Wochen bei 65° getrocknet. Trotzdem blieb noch ein Restgehalt an Fällungsmittel in den Pulvern zurück, was sich bei den kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen unangenehm bemerkbar machte, vergl. S. 24. Dieser Rest betrug etwa 0,5% und mußte bei der Berechnung der Molekulargewichte berücksichtigt werden.

24) Die Verseifung

Es sollte festgestellt werden, ob sich beim Verseifen der Triacetoxytriphenylmethyl-Styrole zu den Trioxytriphenylmethyl-Styrolen Wasserstoffbrücken bilden und ob das auf die Glas- und Fließtemperaturen einen Einfluß hat (vergl. S. 21 und S. 37).

Von den Triacetoxy-Verbindungen wurde jeweils ein kleiner Anteil durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Natürlich waren die Fraktionen mit höheren Molekulargewichten unlöslich in Alkohol, aber die Reaktion war an der mehr oder minder starken Rosafärbung der Substanz zu erkennen. Die beiden niedrigsten Fraktionen lösten sich nach der Verseifung mit tiefroter Farbe auch in wässriger Kalilauge. Nach der Verseifung wurde mit verdünnter Essigsäure neutralisiert, ausgewaschen und getrocknet.

In den Infra-Rot-Spektren trat die C - O Bande bei 1750 cm^{-1} nach der Verseifung nicht mehr auf, s. S. 37.

3) Messergebnisse

In den Tabellen IV - VII sind die Messwerte zusammengestellt. Die Erläuterungen zu den Tabellen befinden sich auf S. 21. Die Herstellung der einzelnen Fraktionen ist aus den Seiten 12 - 17 ersichtlich.

Tabelle IV

Mit Trichlortriphenylmethyl polymerisiert

Fraktion	M (kryosk.) gemessen	M (kryosk.) umgerechn.	% Cl	M Hal.-Best.	M viskosim.
1 a	1 420	1 820	18,4	1 130	-
1 b	-	-	17,5	1 220	-
2 a	-	-	17,3	1 240	-
2 b	1 250	1 550	16,6	1 290	-
3	1 280	1 590	16,4	1 320	-
4	1 060	1 300	16,2	1 350	-
5	1 090	1 340	16,3	1 340	1 400
6 (x)	725	805	13,1	820	1 250
7	870	960	22,7	940	-
Äthyl 1	-	-	21,6	990	-
" 2	-	-	22,1	970	-
" 3	-	-	23,2	920	-
" 4	865	960	23,0	950	-
" 5(x)	460	515	24,1	440	-
I	1 460	2 100	9,94	2 140	-
II	-	-	10,01	2 110	4 150
III	1 580	2 210	9,35	2 270	3 700
IV	1 780	2 340	9,92	2 140	3 200
V	1 580	2 100	10,10	2 080	-
VI	1 520	2 000	10,82	1 970	2 400
VII (x)	830	940	11,62	910	1 300
A	2 200	3 320	5,96	3 550	4 150
B	-	-	7,50	2 850	-
C	1 330	1 780	9,09	2 300	3 000
D (x)	900	1 040	14,01	760	-
E (x)	1 890	2 900	3,72	5 700	4 600
Schm.I	1 050	1 260	13,93	1 550	1 400
" II	-	-	22,2	960	-
" III	835	930	22,2	960	1 100
Per I	-	-	0,91	23 300	74 000
" II	-	-	1,35	15 800	32 100
" III	-	-	3,97	5 350	4 400
" IV	-	-	-	-	122 000
" V	-	-	1,21	17 600	41 800
" VI	-	-	1,63	13 000	18 700
" VII	-	-	1,75	12 200	16 200
" VIII	-	-	3,47	6 100	6 750

Fließ- und Glastemperaturen

Tabelle V

Fraktion	M	T_f	T_g refrakt.	T_g dilatom.
1 a	1 820	237	-	-
1 b	1 700	209	-	-
2 a	1 700	205	-	-
2 b	1 550	209	-	-
3	1 590	189	-	-
4	1 300	171	-	-
5	1 340	158	107	109
6 (x)	805	127	86	86
7	960	209	-	111
Äthyl 1	-	252	-	-
" 2	-	236	-	-
" 3	-	216	-	-
" 4	960	206	-	-
" 5 (x)	515	160	108	-
I	2 100	163	-	-
II	2 100	157	114	-
III	2 210	152	120	-
IV	2 340	156	119	-
V	2 100	147	93	97
VI	2 000	149	105	103
VII (x)	940	119	73	79
A	3 500	124	94	101
B	2 800	135	103	-
C	2 100	141	99	100
D (x)	1 040	131	-	-
E (x)	2 900	119	87	91
Schm. I	1 260	ca. 240	-	-
" II	-	225-230	-	-
" III	930	220-225	-	-
Per I	23 300	139	92	93
" II	15 800	122	89	91
" III	5 350	121	75	75
" IV	31 500	146	97	101
" V	17 600	125	91	92
" VI	13 000	121	89	91
" VII	12 200	120	88	90
" VIII	6 100	107	69	71

Tabelle VI

Mit Triacetoxytriphenylmethyl polymerisiert

Fraktion	M(kryosk.) gemess.	M(kryosk.) umgerechn.	M visk.	T_f vor	T_f nachV	T_g refr.	T_g dilat.
1	-	-	22 500	143	143	96	96
2	-	-	16 000	136	140	94	93
3	-	-	13 500	132	137	92	92
4	-	-	11 000	123	131	89	90
5	-	-	8 000	114	123	81	-
6 (x)	585	645	1 350	108	151	53	-
A	-	-	17 800	137	137	94	-
B	-	-	11 500	121	127	89	-
C (x)	1 250	1 570	3 700	97	99	60	-
I	850	940	5 100	216	220	-	-
II	-	-	1 650	184	198	-	-
III	970	1 140	-	159	182	111	-

Tabelle VII

Mit Triphenylmethylperoxyd polymerisiert

Fraktion	M (visk.)	T_f	T_g (refr.)
1	37 000	132	97
2	24 000	122	95
3	11 800	117	90

E r l ä u t e r u n g e n :

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol gemessen. Weil 0,5% Fällungsmittel in den Fraktionen zurückblieben, mußte das M entsprechend umgerechnet werden, vergl. S. 24. Bei der Halogenbestimmung wurde die Anwesenheit zweier Trichlortriphenylmethyl - Endgruppen für die Berechnung von M zugrunde gelegt.

Bei einigen Fraktionen ist im wesentlichen nur eine Endgruppe vorhanden, was durch (x) angedeutet wird.

T_f = Fließtemperatur, vergl. S. 27 - 29 und Kapitel 45.

T_g = Glastemperatur, sowohl refraktometrisch als auch dilatometrisch bestimmt, vergl. S. 29 - 31 und Kapitel 42 - 44.

vor/nach V = vor bzw. nach der Verseifung wurden die Fließtemperaturen gemessen.

31) Die Molekulargewichtsbestimmung

311) aus dem Halogengehalt

Von den Polymerisaten mit Trichlortriphenylmethyl-Radikalen bzw. mit Trichlortriphenylmethyl-Peroxyd wurden nach der Methode von Wurzschmitt die Chlorgehalte bestimmt. Nach dem Aufschluß wurde das Chlor potentiometrisch mit n/10 Silbernitratlösung bzw. mit n/20 Lösung für die geringsten Chlorgehalte titriert. Bis zu einem Chlorgehalt von 1%, das entspricht einem M = 21 000, ließ sich die Methode vorzüglich anwenden. Bei noch geringeren Chlorgehalten müßte man die Einwage an Substanz wesentlich erhöhen, aber die sehr starke Rußabscheidung erlaubt dann keine Kontrolle, ob der Aufschluß vollständig ist.

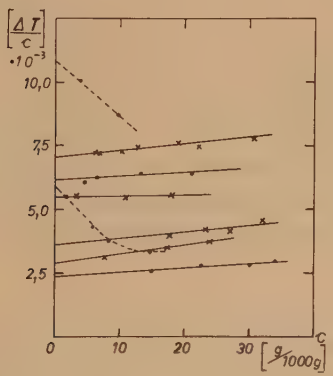
Bei der Berechnung des Molekulargewichts aus der Halogenbestimmung wurde zunächst die Anwesenheit zweier Trichlortriphenylmethyl - Endgruppen zugrunde gelegt. Bei den Fraktionen mit $M < 3\,000$ stimmten die Werte für M aus der Halogenbestimmung und aus den kryoskopischen Messungen gut überein; nur die Werte einiger Fraktionen wiesen große Unterschiede auf. Deshalb mußte für diese abweichenden Fraktionen angenommen werden, daß sie im wesentlichen nur eine Trichlortriphenylmethyl - Endgruppe haben. Nicht nur die nach den zwei verschiedenen Methoden gemessen M differierten, sondern auch die Werte für die Glas- und Fließtemperaturen zeigten ein abweichendes Verhalten, vergl. Kapitel 44 und 45.

312) Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung

Die Molekulargewichte der Fraktionen mit den niedrigen Polymerisationsgraden wurden durch die Gefrierpunkterniedrigung von Benzol gemessen. Um den Wert der Konstanten E_g festzulegen, wurde die Gefrierpunkterniedrigung durch Naphtalin bestimmt und graphisch auf die Konzentration null extrapoliert. Dabei ergab sich der Wert 5,10 ($^{o}C/Mol \cdot 1\ 000g$), der mit dem Literaturwert 5,07 gut übereinstimmte.

Es wurde bei mindestens zwei Konzentrationen gemessen und graphisch auf die Konzentration null extrapoliert.

Abb. 1



Es fällt auf, daß die Steigung der Geraden für die Fraktionen mit Äthylacrylat stark negativ ist. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung diente zur Kontrolle der durch die Chlorbestimmung ermittelten Werte für M. Wie sich an den Fraktionen 6, VII, Äthyl 5 und D, sowie Triacetoxy 6 und C zeigte, hatten die Fraktionen im wesentlichen nur eine Endgruppe. Bei den Fraktionen 1-3 war das Molekulargewicht im Verhältnis zum Chlorgehalt zu hoch. Hier ist entweder Chlor

aus den Benzolkernen abgespalten worden, vergl. S. 13, oder Verzweigung eingetreten.

Die kryoskopisch ermittelten Molekulargewichte waren durchweg niedriger als die aus der Chlorbestimmung berechneten. Das lag an einem restlichen Gehalt von Fällungsmittel bei den einzelnen Fraktionen, der sich auch durch die zweiwöchige Trocknung bei 65° und Ölpumpenvakuum nicht entfernen ließ. Um diesen Rest berücksichtigen zu können, wurde eine Probe der Fraktion III unter ständigem Absaugen mit der Ölpumpe erhitzt. Die Einwage betrug 1,1291 g.

1 Std.	bei	130°	ergab	einen	Gewichtsverlust	v.	3,8mg	=0,34%
1 "	"	160°	"	"	"	"	1,1mg	=0,1%
1 "	"	175°	"	"	"	"	1,3mg	=0,11%
							6,2mg	=0,55%

Weitere Erhitzung mußte unterbleiben, weil die Substanz bei 185° anfing sich zu zersetzen. Legt man bei allen Fraktionen einen Gehalt von 0,5% Fällungsmittel (Methanol) zugrunde und berechnet danach die Molekulargewichte, so stimmen sie mit den Molekulargewichten, die bei der Halogenbestimmung gefunden wurden, erfreulich gut überein.

Um die letzten Reste von Fällungsmittel zuverlässig zu entfernen, müssen die Substanzen im Vakuum geschmolzen werden. Bei den hier verwendeten Substanzen begann aber die Zersetzung beim Schmelzen, so daß diese Reinigungsmethode leider nicht in Frage kam.

313) Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung

Die spezifischen Viskositäten der Fraktionen mit höheren Molekulargewichten wurden in benzolischer Lösung in einem Freiflußviskosimeter nach Umstätter (8) gemessen. Die Temperatur betrug 25,10° ± 0,08°. Die gemessenen Werte, dividiert durch die Konzentration, wurden sowohl gegen die Konzentration (Abb.2), als auch gegen

die spezifische Viskosität aufgetragen. Es wurde graphisch auf die Konzentration null extrapoliert und so die Viskositätszahl $[\eta]$ erhalten. Nach Blaschke und G. V. Schulz (11) ist die Auftragung der spezifischen Viskosität dividiert durch die Konzentration gegen die spezifische Viskosität vorzuziehen, weil dabei über einen größeren Bereich ein linearer Zusammenhang besteht als bei der Auftragung gegen die Konzentration. Jedoch trat bei den niedrigen Molekulargewichten noch keine Abweichung von der Linearität auf in den Konzentrationsbereichen bis 0,050 g/cm^3.

Abb. 2

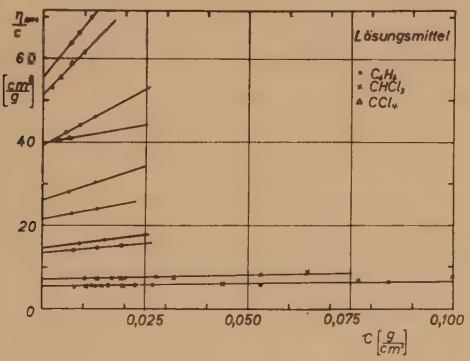


Abb. 3

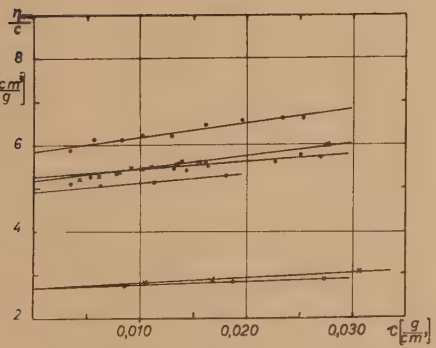


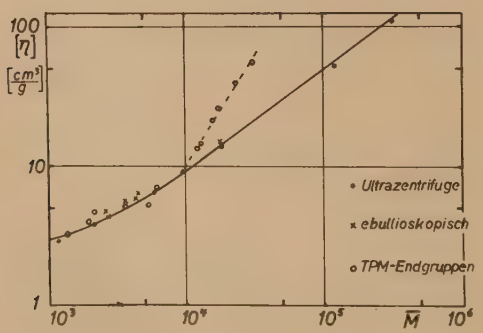
Abb. 3 gilt für die niedrigsten Molekulargewichte, die Streuungen liegen innerhalb des Fehlerbereichs. Ueberreiter, Orthmann und Sorge (12) berechneten für das verwendete Kapillar-Freiflußviskosimeter den absoluten Fehler in der spezifischen Viskosität zu 0,0011. Das bedeutete für eine η_{spez} von 0,090 einen relativen Fehler von 1,5%, der auf 12% anstieg für η_{spez} = 0,010.

Die Werte für η_{spez} / c stiegen für sehr kleine Konzentrationen nicht wieder an.

Die nach dem Chlorgehalt berechneten M (zwei Endgruppen pro Molekül) wurden im doppelt-logarithmischen Netz gegen die Viskositätszahlen aufgetragen, Abb. 4. Beim Vergleich dieser Werte mit denen, die Meyerhoff durch Messungen mit der Ultrazentrifuge an gewöhnlichem Polystyrol fand (9), sowie mit denen von G. V. Schulz und Schön (14) ebullioskopisch bestimmten M und deren Viskositätszahlen, zeigte sich, daß die Viskositätszahlen für die Fraktionen dieser Arbeit wesentlich höher lagen.

Die Konsequenzen, die sich aus dem abweichenden Verhalten der hier verwendeten Fraktionen ergaben, werden in Kapitel 46 diskutiert.

Abb. 4



Die großen Differenzen zwischen dem aus der Chlorbestimmung und dem aus der Viskosität erhaltenen M ließen es erforderlich werden, von einer Fraktion eine osmotische Molekulargewichtsbestimmung vorzunehmen.

In einem Osmometer nach Hellfritz (20) mit einer Ultracellafilter-Membran, feinst, wurde der osmotische Druck einer Lösung der Fraktion Per I in Benzol gemessen. Ein großer Teil der gelösten Moleküle diffundierte aber durch die Membran, und es konnte sich deshalb kein Gleichgewicht einstellen. Die Zunahme der Steighöhe, dividiert durch die Zeit zwischen den beiden zugehörigen Ablesungen, wurde gegen die tatsächliche Steighöhe aufgetragen und so graphisch das Maximum der Steighöhe ermittelt.

Die Auswertung der so erhaltenen Steighöhe ergab ein Molekulargewicht von 24 000 (zum Vergleich: Die Chlorbestimmung ließ ein M = 23 300 finden, falls man zwei Trichlor - Endgruppen pro Molekül bei der Berechnung annimmt). Bei der auf diese erste Messung folgenden Neueinstellung der Steighöhendifferenz in den Kapillaren trat selbst nach 140 Std. noch kein konstanter Wert auf, dafür war aber die Steighöhe auf die Hälfte derjenigen in der ersten Messung gefallen.

Weil sich kein Gleichgewicht einstellte wegen der Diffusion der gelösten Moleküle durch die Membran, wurden auch keine weiteren Messungen bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt, die die Extrapolation für den osmotischen Druck bei der Konzentration null ermöglicht hätten. Diese Messung sollte ja in erster Linie entscheiden, ob das Molekulargewicht dem aus der Halogenbestimmung (M = 23 300) oder aus der Messung der spezifischen Viskosität und der Auswertung nach Meyerhoff (9) (M = 74 000) näher lag.

32) Die Fließtemperaturen

Von jeder Fraktion wurden im Schmelzpunktautografen

nach Ueberreiter und Orthmann (2) die Fließtemperaturen bestimmt. Da bei den vorliegenden Substanzen immer ein Schmelzintervall auftrat und wegen des amorphen Zustandes des polarisiertes Licht nicht verwendet werden konnte, lieferte dieser Apparat die einzige Methode, zu definierten und reproduzierbaren Ergebnissen für die Fließtemperaturen zu kommen.

Die Fließtemperaturen ließen sich auf $\pm$ 2,5° bestimmen. Dabei war es sehr wichtig, die Substanzen immer gleichartig für die Messung vorzubereiten: Sie wurden durch ein sehr engmaschiges Drahtnetz auf Deckgläschen aufgestäubt, die dann in den Apparat eingesetzt wurden. Anderenfalls konnten die Messwerte stärker um den Mittelwert streuen.

Bei diesen Messungen spielte es keine Rolle, ob sich etwa ein kleiner Teil der Substanz bei höheren Temperaturen zersetzte. In der Abb. 5 sind die Fließtemperaturen T_f gegen M aufgetragen für die Trichlor- und in der Abb. 6 für die Triacetoxy-triphenylmethyl - Endgruppen (außerdem sind die Glastemperaturen aufgetragen).

Wie man sieht, haben die Fraktionen mit nur sehr wenigen Styroleinheiten zwischen den Endgruppen einen sehr hohen Fließpunkt. Die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Fließtemperatur wird auf S. 62 angegeben.

Abb. 5

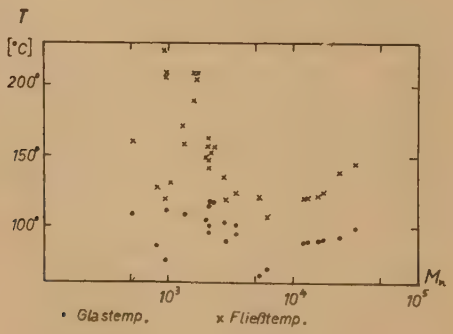
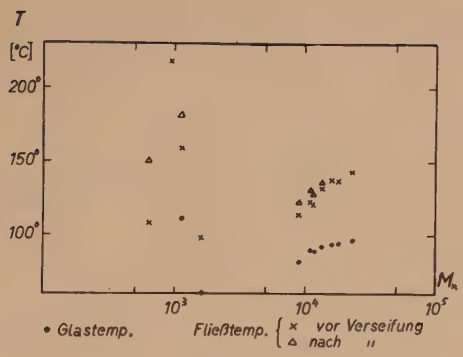


Abb. 6



33) Die Glastemperaturen
331) refraktometrisch gemessen

Nach Jenckel (15) und nach Ueberreiter und Kanig (16) kann man auch durch das Messen der Refraktion in Abhängigkeit von der Temperatur die Glastemperatur T_g bestimmen.

Zum Messen der Brechung diente ein heizbares Abbè-Refraktometer von Zeiss-Opton (16). Bei den Fraktionen, deren Fließtemperaturen 160° nicht überstiegen, gab es keine Schwierigkeiten. Wurden die einzelnen Werte gegen die Temperatur aufgetragen, so ließen sich die Messpunkte durch zwei Geraden verbinden. Der Schnittpunkt der beiden Geraden ergab die Glastemperatur.

Um eine zusammenhängende Schicht zwischen den beiden Prismen zu erhalten, mußten die Substanzen mit den hohen Fließtemperaturen so stark erhitzt werden, daß dabei teilweise Zersetzung eintrat und die Masse sich rot färbte durch Bildung von Trichlortriphenylmethyl-Radikalen. Das machte natürlich jede Ablesung unmöglich.

Die Messwerte sind in den Tabellen V, VI und VII auf S. 20 und S. 21 angeführt und in den Abb. 5 und 6 aufgetragen.

332) Glastemperaturen aus dilatometrischen Messungen

Die Messung des spezifischen Volumens in Kapillardilatometern ist eine sehr empfindliche Methode (10), aber die geringste Gasentwicklung läßt die Messung unbrauchbar werden. Unterhalb und oberhalb der Glastemperatur haben die Substanzen, die im Glaszustand vorkommen, einen verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten. Die spezifischen Volumina gegen die Temperatur aufgetragen geben zwei, sich bei der Glastemperatur schneidende Geraden.

Die pulverigen Substanzen mußten zu Tabletten gepreßt werden, damit sie vom Quecksilber in den Dilatometern gleichmäßig benetzt werden. Zu diesem Zweck wurde 1g Pulver in eine Preßform gefüllt, die sich während des Pressens evakuieren ließ. Unter Absaugen mit der Ölpumpe wurde die Preßform in einem Ofen auf die Temperatur erhitzt, die erforderlich war, um eine homogene Tablette zu erhalten. Dann wurden die Tabletten mit ca 650 kg pro cm^2 gepreßt. Bei den Fraktionen mit hohen Fließtemperaturen war es notwendig, die Temperatur beim Pressen bis auf 190° zu steigern. Dabei trat teilweise Zersetzung ein. Augenfällig äußerte sich das in einer Rotbraun-Färbung der Substanz; bei drei Fraktionen trat beim Aufbewahren der Tabletten in Flaschen der Geruch nach Monostyrol auf. Das beweist die teilweise Depolymerisation.

Beim Erhitzen von Trichlortriphenylmethyl-Peroxyd im Schmelzpunktröhrchen auf 200-210° trat nach kurzer Zeit Verfärbung infolge Zersetzung ein. Der erste Schritt bei der thermischen Zersetzung ist die Abspaltung einer weniger beständigen Gruppe, einer "thermolabilen"Gruppe. Wenn bei einem Polymeren End- und Mittelgruppen ver-

schieden sind, werden die andersartigen Endgruppen häufig "thermolabile" Gruppen darstellen. Achhammer, Reiney, Wall und Reinhart (17) fanden, daß Polystyrol im Vakuum schon bei 120° "thermolabile" Gruppen abspaltete.

Jenckel und Brockhus (18) stellten fest, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit abnehmendem Molekulargewicht zunahm. Bei höheren M ist die Konzentration an Endgruppen niedriger, also muß auch die Zersetzungsgeschwindigkeit niedriger sein, wenn die Abspaltung der Endgruppe der erste Schritt der Zersetzung ist. Bei höheren Polymerisationsgraden kommt noch hinzu, daß die Zersetzung meistens nicht bis zur völligen Depolymerisation führt, sondern Kombination mit einem anderen Molekül eintritt.

Im allgemeinen mißt man die spezifischen Volumina stationär, d.h. man wartet mit der Ablesung des Quecksilberstandes in der Kapillare, bis er sich nicht mehr ändert. In dieser Arbeit wurde aber kontinuierlich gemessen, um die Messzeit kurz zu halten, damit das heiße Quecksilber nicht mit dem Chlor der Endgruppen reagiert (vergl. S. 13).

Die Messung begann oberhalb der Glastemperatur, damit sich die Spannungen vom Pressen in den Tabletten ausgleichen konnten. Der Temperaturabfall betrug 0,70° pro min bis zu 85° herunter und wurde dann geringer. Die gleichen Proben wurden anschließend bei steigender Temperatur (ca 0,75°/min) noch einmal gemessen. Für die Auswertung wurde der Verlauf bei steigender Temperatur genommen, da beim Abkühlen die Substanzen zuweilen an der Gefäßwandung kleben blieben und so falsche Werte für das spezifische Volumen lieferten.

Die Glastemperaturen sind in den Tabellen V, VI und VII angeführt. Die Werte ließen sich auf $\pm$ 1° bestimmen. Die refraktometrisch erhaltenen Glastemperaturen lagen bis zu 4° höher als die dilatometrischen Glastemperaturen. Der Zusammenhang zwischen Glastemperatur und Molekulargewicht ist auf S. 57 beschrieben.

34) Spezifische Volumina

Folgende Fraktionen wurden untersucht:

Tabelle VIII

Fraktion	M	T_g	V_g	$\frac{dv.10^4}{dT}$fest	$\frac{dv.10^4}{dT}$fl
Per IV	31 500	101	0,973	3,0	7,0
" I	23 300	93	0,965	3,2	7,0
" V	17 600	92	0,963	2,4	6,4
" II	15 800	91	0,963	3,2	6,7
" VI	13 000	91	0,964	2,4	6,4
" VII	12 200	90	0,962	2,8	6,2
" VIII	6 100	71	0,931	2,8	6,2
" III	5 350	75	0,934	3,2	6,3
A	3 500	101	0,933	3,0	6,0
C	2 100	100	0,896	2,7	6,6
E (x)	2 900	91	0,942	2,6	6,1
V	2 100	97	0,876	2,5	5,2
VI	2 000	103	0,878	2,3	5,5
VII (x)	940	79	0,864	2,5	5,6
4	1 300	109	0,8425	2,25	5,45
6 (x)	805	86	0,8616	2,83	5,62
7	960	111	0,8733	2,50	5,47
Triacetoxy					
1	22 500	96	0,978	2,8	5,1
2	16 000	93	0,981	2,7	6,0
3	13 500	92	0,986	2,9	5,8
4	11 000	90	0,993	3,1	5,3

(x) nur eine TPM - Endgruppe.

T_g = Glastemperatur; V_g = spezifisches Volumen bei T_g; $\frac{dv}{dT}$ = Koeffizient der Ausdehnung des spezifischen Volumens mit der Temperatur für den festen Zustand unterhalb der Glastemperatur bzw. für den flüssigen Zustand mit fixierter Struktur oberhalb der Glastemperatur.

Bei den kontinuierlichen Messungen des spezifischen Volumens beträgt die Messgenauigkeit $\pm$ 0,0025 cm^3/g, bei den stationären Messungen $\pm$ 0,0010 cm^3/g.

Ueberreiter und Kanig (1a) stellten fest, daß sich das Molvolumen eines Polymeren aus den Molvolumina der End- und der Mittelgruppen additiv zusammensetzt.

$$(\ I\ ) \qquad V = 2V_e + (\ P - 2\ )\ V_m$$

Dividiert man (I) durch das Molekulargewicht, erhält man das spezifische Volumen

$$(\ Ia) \qquad v = 2V_e/M + (\ P - 2\ )\ V_m / M$$

Da $V_e = v_e \cdot M_e$ und $V_m = v_m \cdot M_m$ ist, folgt

$$(\ Ia) \qquad v = v_e \cdot 2\ M_e / M + v_m \cdot (\ P - 2\ ) \cdot M_m / M$$

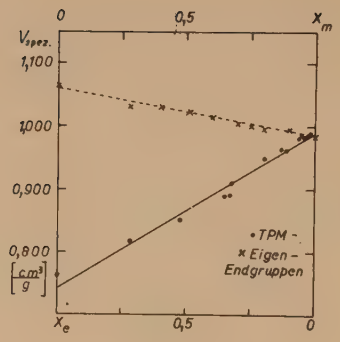
Hier liegt nur eine Komponente vor, deshalb ist der Gewichtsanteil gleich dem Molenbruch, und man kann schreiben

$$(\ Ib) \qquad v = v_e \cdot x_e + v_m \cdot x_m$$

V = Molvolumen; v = spezifisches Volumen; M = Molekulargewicht; P = Polymerisationsgrad; x = Molenbruch. Der Index e bezieht sich auf die Endgruppen und der Index m auf die Mittelgruppen.

Für eine vorgegebene Temperatur läßt sich das spezifische Volumen aus den spezifischen Volumina der End- und der Mittelgruppen berechnen, wenn man den Ausdehnungskoeffizienten gemessen hat. In der Abb. 7 sind die spezifischen Volumina für Trichlortriphenylmethyl - Endgruppen (Punkte) und für Eigen - Endgruppen (1a) (Kreuze, gestrichelte Gerade) in Abhängigkeit vom Molenbruch x_e der Endgruppen aufgetragen worden. Die Bezugstemperatur ist 125° C = Glastemperatur der TPM-Endgruppen.

Abb. 7



Die TPM - Endgruppen haben ein kleineres spezifisches Volumen als die Eigen - Endgruppen, denn die Dichte der TPM-Gruppen ist wegen des Chlorgehaltes höher. Das Molvolumen der TPM-Gruppen ist natürlich größer als das der Eigen - Endgruppen. Wenn man aus der Abb. 7 das spezifische Volumen für die beiden Arten von Endgruppen entnimmt und dieses mit dem zugehörigen Molekulargewicht multipliziert, erhält man das Molvolumen: $V_{TPM} = 260\ cm^3$ und $V_{Eigen} = 111\ cm^3$.

Trägt man die Glasvolumina (= spezifisches Volumen bei der Glastemperatur) gegen den Molenbruch auf, findet man keine Additivität, denn nur die Kehrwerte der Glastemperaturen lassen sich additiv berechnen (s. Kapitel 442). Bei den Glastemperaturen liegen die verschiedenen Polymerisationsgrade eines Polymeren in übereinstimmenden Zuständen vor. Es wäre naheliegend, wenn sich dann auch die Glastemperaturen additiv aus der Glastemperatur der End- bzw. der Mittelgruppen berechnen ließen. Damit wäre dann auch ein linearer Zusammenhang zwischen Glasvolumen und Molenbruch gegeben.

Sowohl bei den Eigen - Endgruppen (vergl. Abb. 13

auf S. 40)) - als auch bei den TPM - Endgruppen tritt kein linearer Zusammenhang zwischen den Glastemperaturen und dem Molenbruch der Endgruppen auf. Da in dem ersten Fall die Endgruppen eine größere Beweglichkeit als die Mittelgruppen haben, während die TPM - Endgruppen eine geringere Beweglichkeit als die Mittelgruppen besitzen, muß die Erniedrigung der Glastemperatur unter den Wert, der bei einem linearen Zusammenhang auftreten würde, einfach darauf zurückzuführen sein, daß alle Endgruppen als Störstellen wirksam sind.

35) Infra - Rot - Spektren

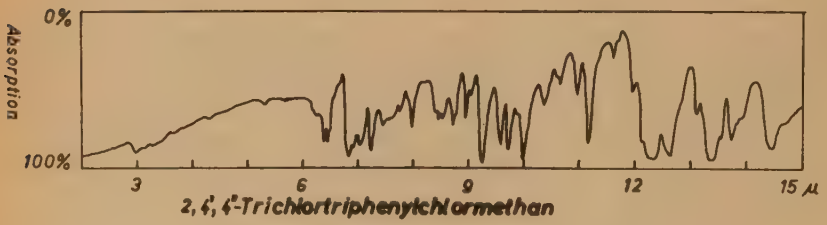
Mit einem LEITZ Infra - Rot - Spektrografen wurden die Spektren von einem Teil der Fraktionen nach der Kalium - bromid - Methode aufgenommen. Wegen der niedrigen Molekulargewichte waren die Substanzen spröde und für die Herstellung von Folien ungeeignet. Trotz Schüttelns in einer kleinen Kugelmühle gelang es nicht, Substanz und Kaliumbromid völlig homogen zu mischen. In den Tabletten waren unter der Lupe immer noch Stellen zu erkennen, an denen sich Substanzklümpchen befanden. Infolge der ungleichmäßigen Verteilung lassen sich die Spektren nicht quantitativ auswerten, vergl. Röpke und Neudert (19).

Beim Trichlortriphenylchlormethan wurde durch den Pressdruck ein Teil des Chlors vom Methankohlenstoffatom abgespalten, was sich in einer Rotfärbung der Tablette bemerkbar machte.

Für die Erkennung der Endgruppen sind zwei Banden geeignet, bei 820 cm^{-1} und 1085 cm^{-1}. Diese Banden sind charakteristische Frequenzen für di-substituierte Benzolringe. Die Bande bei 820 cm^{-1} ist im Trichlortriphenylchlormethan (Abb. 8) und im Trichlortriphenylmethylperoxyd (Abb. 9) stark und sehr breit. Aber schon bei einem Polymerisationsgrad von ca 25 läßt

die Intensität dieser Bande stark nach und bei einem Polymerisationsgrad von 60 ist sie gerade noch angedeutet. Die Bande bei 1085 cm^{-1} ist für die Erkennung der Endgruppen etwas günstiger, wenngleich auch hier die Intensität mit abnehmendem Gehalt an Endgruppen stark abnimmt, s. Abb. 10. Da nur ein NaCl - Prisma zur Verfügung stand, konnten die Absorptionsbanden des Chlors nicht aufgenommen werden.

Abb. 8



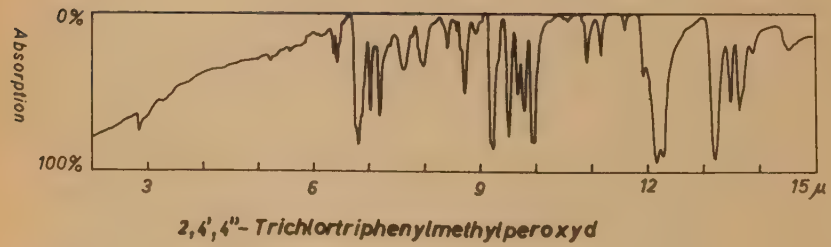
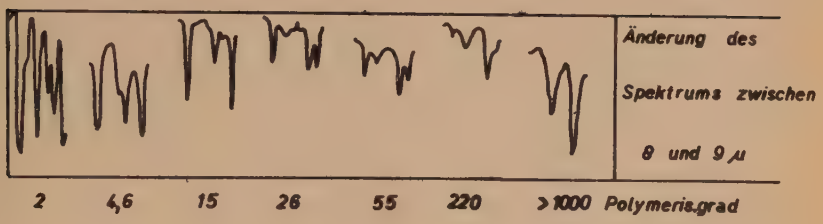


Abb. 9

Abb. 10



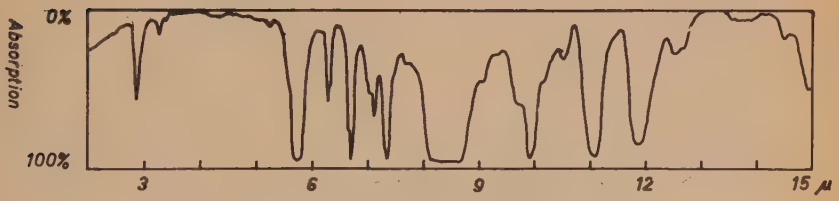
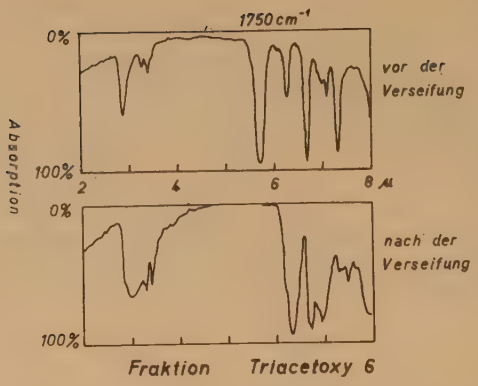


Abb. 11 4,4',4''-Triacetoxytriphenylmethylperoxyd

Die Bande bei 1760 cm^{-1} im Spektrum des Triacetoxytriphenylmethylperoxydes (abb. 11) ist eine Valenzschwingung der Ester - Carboxylgruppe. Nach dem Verseifen der Triacetoxytriphenylmethyl - Styrole verschwindet diese Bande.

Die Fraktion Triacetoxy 6 zeigt nach der Verseifung bei 3100 - 3500 cm^{-1} eine sehr starke und breite Bande (Abb. 12). Vielleicht bilden sich hier Wasserstoffbrücken. Das könnte den Anstieg der Fließtemperatur um 40° nach der Verseifung erklären. Das Trioxytriphenylmethan (= Leukaurin) hat den wesentlich höheren Schmelzpunkt von 240° als das Triacetoxytriphenylmethan (Schmelzpunkt 138-139°). Das Trioxytriphenylmethan hat ebenfalls bei 3100 - 3500 cm^{-1} eine sehr starke und breite Bande, die wasserstoffbrücken anzeigt.

Abb. 12



4)) D i s k u s s i o n

Da im Folgenden von der Beweglichkeit der Moleküle gesprochen wird, soll definiert werden, was unter der Beweglichkeit der Makromoleküle bzw. der Teile von Makromolekülen verstanden wird.

Bei Temperaturen unterhalb der Glastemperatur sind nur Schwingungen der Atome und Atomgruppen angeregt, es finden keine Platzwechsel statt.

Von der Glastemperatur an werden die Ketten beweglich. Die Kettensubstituenten, im Falle des Polystyrols die Phenylgruppen, können um ihre Bindung an der Kette Torsionsschwingungen ausführen, weil diese Bewegung eine Kontraktion der Kette bewirkt und nur bei dieser Beweglichkeit möglich ist.

Wegen der Festlegung in der Kette kann ein einzelnes Grundmolekül in der Kette sich nicht allein und unabhängig bewegen, sondern es müssen sich immer eine Anzahl von Grundmolekülen gemeinsam bewegen. Diese

Anzahl von Grundmolekülen wird als Kettensegment, kooperativer oder Kopplungs - bereich bezeichnet. Örtliche Veränderungen der Kettensegmente sind möglich, wenn sich die benachbarten Segmente in der gleichen Richtung bewegen. Diese Beweglichkeit tritt erst oberhalb der Glastemperatur auf.

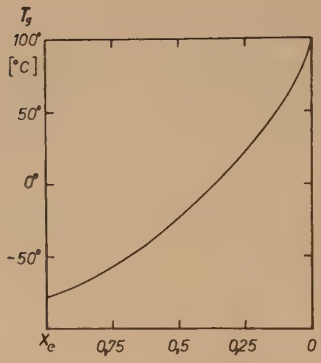
Schließlich tritt bei der Fließtemperatur eine Beweglichkeit der Ketten als Ganzes auf, die Substanz fließt.

41) Makromoleküle als binäres System aus End - und Mittelgruppen

An den Enden der Makromoleküle befinden sich entweder Eigen - Endgruppen, sie bestehen aus den gleichen chemischen Grundmolekülen wie die Mittelgruppen, oder Fremd - Endgruppen. Letztere sind Initiator - Radikale, die die Polymerisation auslösen, oder Stoffe, die die Ketten abbrechen. Die Glas- und die Fließtemperatur sind wahrscheinlich nicht nur von der Kettenlänge, also dem Verhältnis von Endgruppen zu Mittelgruppen, sondern auch von den Eigenschaften der Endgruppen abhängig. Das sollte sich vor allem bei den kurzen Ketten bemerkbar machen und war das Ziel der Untersuchungen in dieser Arbeit.

Man kann ein Polymeres als binäres System aus End- und aus Mittelgruppen betrachten, vergl. Fox und Flory (1c) und Ueberreiter und Kanig (1a). Da beide Arten von Gruppen in den Makromolekülen fest mit einander verbunden sind, kann keine Anreicherung der einen Komponente in der Schmelze oder im Festkörper eintreten. Man findet im Zustandsdiagramm nur eine Kurve, die der Soliduskurve bei binären Systemen entspricht. Die Abb. 13 zeigt die Abhängigkeit der Glastemperatur vom Molenbruch der Endgruppen (x_e) für Polystyrol mit Eigen - Endgruppen (1b).

Abb. 13



42) Der Einfluß der chemischen Konstitution der Mittelgruppen

Für Polystyrol ist bei einem Polymerisationsgrad über 500 der Einfluß der Endgruppen auf die Glastemperatur nicht mehr messbar, weil er kleiner als die Messgenauigkeit ist. Wenn der Polymerisationsgrad genügend hoch ist, misst man deshalb keine Änderung der Glastemperatur mehr, und man kann mit genügender Genauigkeit diesen Wert als die Glastemperatur der reinen Mittelgruppen T_g^E betrachten, $T_g^E = \lim T_g$ für $P \to \infty$ und die Abhängigkeit von T_g^E von der Konstitution der Mittelgruppen untersuchen.

Nach Tamman (21) gilt für Stoffe, die im Glaszustand auftreten, die Regel, daß die Glastemperatur etwa 2/3 der Schmelz- oder Fließtemperatur beträgt. Kennt man die Glastemperatur eines Stoffes nicht, so kann man ihre Größe aus der Schmelztemperatur abschätzen.

Bunn (22) hat die Struktur der Moleküle und ihren Einfluß auf die Höhe der Schmelzpunkte untersucht. Durch Anwendung der Regel von Tamman gelten die Überlegungen von Bunn analog für den Einfluß der Struktur auf die Höhe der Glastemperatur. Die innere Starrheit und die glatte äußere Gestalt eines Moleküls erhöhen den Schmelzpunkt, Biegsamkeit und Seitenketten erniedrigen ihn. Man kann aus dem chemischen Aufbau des Grundmoleküls Schlüsse ziehen auf die Höhe der Glas- und Fließtemperaturen von Makromolekülen.

Weiterer Aufschluß über die Lage der Glas- und Fließtemperaturen wird durch die Kohäsionskräfte zwischen den Ketten gegeben. Bunn (22) führt u.a. folgende Werte an:

Tabelle IX

Gruppe	Kohäsion (cal/mol)	Volumen (cm^3/mol)
- CH_2 -	680	21,8
- CH_3	1 700	27,8
- $CH(CH_3)$ -	1 360	42,8
- $CH(C_6H_5)$ -	4 300	105,7
- CF_2 -	760	34,0
- CCI_2 -	3 100	53,4
- CC-O -	2 900	28,9
- OH	5 800	14,9
- CO·NH -	8 500	36,2

Die angeführten Molkohäsionen sind an kleinen Molekülen beim Siedepunkt berechnet.

Mark (23) hat die Molkohäsionen von vier Kettenatomen mit den zugehörigen Substituenten in Wechselwirkung mit vier Nachbarmolekülen für einige Polymere abgeschätzt. Natürlich können diese Werte nur als Vergleich dienen.

Tabelle X

Polymeres	Molkohäsion pro 5 Å Kettenlänge und Koordinationszahl 4 in cal/mol
Polyäthylen	1 000
Polyisobutylen	1 200
Polystyrol	1 400
Polyvinylchlorid	2 600
Cellulose	6 200
6,6 - Nylon	5 800

Die Molkohäsion wird durch die Wechselwirkung zwischen den Ketten hervorgerufen. Da bei den reinen Dispersoinskräften die Kraft mit r^{-6} abnimmt, kann die Kohäsion nur dann große Werte annehmen, wenn die Ketten glatt und starr sind und eng aneinander liegen können. Bei Polyäthylen liegt die Glastemperatur bei - 60° , während das 1,4 - Polybutadien eine Glastemperatur von - 120° hat. Die Doppelbindung erhöht die Beweglichkeit der Nachbarbindungen, wodurch die Glastemperatur erniedrigt wird. Die kurzen Seitenketten (- CH = CH) beim 1,2 Polybutadien verringern die Beweglichkeit der Kette und lassen die Glastemperatur auf - 40° steigen.

Die Wechselwirkungen werden stärker, wenn die Substituenten der Ketten aus Dipolen bestehen oder besonders, wenn sich zwischen den Ketten Wasserstoffbrücken bilden können. An drei Vinylderivaten sei dieser Einfluß demonstriert. Bei Polystyrol drückt die sperrige Phenylgruppe die Ketten auseinander. Nach Adam (25) und Kosfeld (26) stellen sich die Phenylgruppen im Polystyrol parallel zu einander ein, weil dann die Kohäsion größer ist. Diese Parallelstellung kann wegen der zu großen Entfernungen nicht zwischen den Phenylgruppen einer Kette erfolgen, sondern nur zwischen den Phenylgruppen benachbarter Ketten, weil diese Phenylgruppen einander näher sind. Die Kohäsion wird fast ausschließlich durch die Phenylgruppen bewirkt. Der wichtigste Faktor für die Höhe der Glastemperatur ist

die Versteifung der Kette durch die Phenylgruppen. Polyvinylchlorid hat mit 75° im Vergleich zu Polyäthylen eine hohe Glastemperatur wegen der hohen Molkohäsion des Chlors. Im Falle des Polyvinylalkohols bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten, die die hohe Glastemperatur von 85° hervorrufen.

Bunn, Cobbold und Palmer (27) untersuchten den molekularen Aufbau des teilkristallinen Polytetrafluoräthylen, das den bemerkenswert hohen Schmelzpunkt von 340° hat. Die Dipolkräfte werden zwar innerhalb der Kette teilweise kompensiert, durch die Fluoratome ist die Kette aber so versteift, daß sie sogar in der Schmelze kaum geknäult ist.

Barb (28) hat den Einfluß verschiedener Substituenten des Polystyrols auf den "softening point" untersucht. (Der softening point liegt zwischen Glas- und Fließtemperatur.)

Tabelle XI

Polymerisat	softening point
Styrol	105°
m - Methylstyrol	83°
o - " "	125°
α - " "	192°
p - Chlorstyrol	128°
p - Jodstyrol	160°
p - Phenylstyrol	138°

Die in α - Stellung befindliche Methylgruppe versteift die Kette erheblich und verlängert so die Kettensegmente. Das bewirkt einen Anstieg der Glastemperatur.

43) Einteilung der Endgruppen

Man kann die Endgruppen nach chemischen oder thermokinetischen Gesichtspunkten einteilen. Chemisch unterscheidet man zwischen Eigen - Endgruppen und Fremd - Endgruppen.

Thermokinetisch muß man zwischen freien Endgruppen und Brücken - Endgruppen unterscheiden.

1) Brücken - Endgruppen sind an den Molekülenden mit je einer Kette verbunden, wodurch die Brücken - Endgruppen keine eigene Beweglichkeit mehr haben. Die Brücken - Endgruppen sind thermisch nicht mehr anregbar, d. h. stark vernetzte Substanzen, die praktisch nur aus Brücken - Endgruppen bestehen, können nicht mehr erweichen.

Die Ketten zwischen den Brücken - Endgruppen sind kinetisch mit den freien Makromolekülen zu vergleichen. Die Länge der Ketten wird durch den Grad der Vernetzung bestimmt.

1a) Eigen - Brücken - Endgruppen erhöhen die Glastemperatur und lassen schließlich das ganze System völlig starr werden.

1b) Fremd - Brücken - Endgruppen können die Glastemperaturen entsprechend ihren Eigenschaften erhöhen oder auch erniedrigen.

2) Die freien Endgruppen befinden sich an den Enden linearer Makromoleküle. Kinetisch betrachtet ist ihre Beweglichkeit größer als die der Mittelgruppen, weil sie nur einseitig an die Kette gebunden sind. Die Größe der Beweglichkeit der freien Endgruppen ist in ihrer Relation zu der Größe der Beweglichkeit der Mittelgruppen abhängig von der chemischen Konstitution der Endgruppen.

2a) Freie Eigen - Endgruppen sind auf Grund ihrer Stellung stets beweglicher als die Mittelgruppen. Die Glastemperaturen der freien Eigen - Endgruppen liegen erheblich unter denen der ihnen chemisch gleichen Mittelgruppen. Freie Eigen - Endgruppen erniedrigen die Glastemperatur eines Polymeren; Ueberreiter und Kanig (1b) bezeichnen diese Erscheinung als Selbstweichmachung.

2b) Freie Fremd - Endgruppen beeinflussen die Glastemperaturen der Mittelgruppen entsprechend der eigenen Glastemperatur.

431) Eigen - Brücken - Endgruppen

Von einem genügend hohen Polymerisationsgrad an ist eine Änderung der Glastemperatur mit zunehmendem Polymerisationsgrad nicht mehr messbar: Der Endwert T_g^E ist erreicht (s. S. 40). Wird ein solches Polymerisat durch Eigen - Brückengruppen vernetzt, steigt die Glastemperatur wegen der Abnahme der Beweglichkeit der Ketten.

Ueberreiter und Kanig (29) polymerisierten Styrol mit wechselnden Mengen an Divinylbenzol. Letzteres kann man als Eigen - Brückengruppen des Styrols auffassen. Die Zahl der Grundmoleküle zwischen zwei Brückengruppen, die dem Polymerisationsgrad freier Makromoleküle entspricht, wurde als Maschenweite M_e bezeichnet. Dabei fanden die Autoren:

$$(\text{II}) \quad \Delta T_g = 586/M_e = 1172/(1/n_{div} - 1)$$

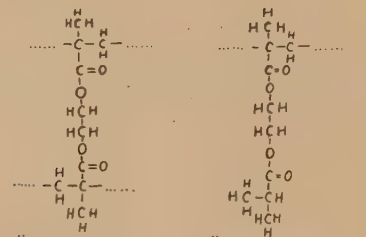
ΔT_g ist die Zunahme der Glastemperatur über T_g^E eines unvernetzten Polymeren; n_{div} = Molenbruch des Divinylbenzols. (Der Molenbruch des Styrols ist in Grundmolen zu berechnen.)

432) Fremde Brücken - Endgruppen

Fox und Loshaek (30) untersuchten den Einfluß der Brückenbildung durch fremde Brückengruppen auf die Glastemperatur bei Polymethylmethacrylaten. Methacrylsäure wurde mit zweiwertigen Alkoholen verestert und diese Dimethacrylate mit Methacrylsäuremethylester copolymerisiert. Dabei ergaben sich je nach der chemischen Konstitution der verwendeten zweiwertigen Alkohole eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Glastemperatur, wenn die Fremd - Brückengruppen als Weichmacher für die Mittelgruppen wirken.

Kurze Brücken, wie beim Äthylenglykol, verringern die Beweglichkeit der Ketten und setzen die Glastemperatur herauf, während die langen Brücken beim Dekamethylenglykol die Glastemperatur erheblich erniedrigen. Um den Einfluß der chemischen Konstitution der Brückengruppen vom "reinen Brückeneffekt" abzutrennen, stellten Fox und Loshaek ein mit Äthylenglykol vernetztes Polymethylmethacrylat und als Vergleichssubstanz ein Copolymerisat aus Methacrylsäuremethylester und Äthylenglykol-monomethacrylat - monoisobutyrat her, Formeln in Abb. 14.

Abb. 14



Äthylenglykol - dimethacrylat

Äthylenglykol - monomethacrylat-monoisobutyrat

Die zweite Verbindung entspricht in ihrem Kohlenstoffgerüst genau der Brücken - Verbindung, aber sie kann keine Brücken bilden.

Für den "reinen Brückeneffekt" geben Fox und Loshaek (30a) folgende, empirische Formel an

$$(\text{IIIa}) \quad \Delta T_g = 0{,}78 \cdot 10^5 \cdot \varrho$$

ΔT_g s. S. 45; ϱ = Mol Vernetzer pro Gramm Polymerisat.

Bei dem System Polystyrol - Divinylbenzol finden Fox und Loshaek folgenden Zusammenhang

$$(\text{IIIb}) \quad \Delta T_g = 0{,}65 \cdot 10^5 \cdot \varrho = 624 \,/\, (1/n_{div} + 0{,}25)$$

n_{div} = Molenbruch des Divinylbenzols. Vergl. die Ergebnisse von Ueberreiter und Kanig (29) auf S. 45.

Aus der Gl. (II) ist zu entnehmen, daß die Glastemperatur für den reinen Brücken - Endgruppenstoff gegen unendlich geht. Hochvernetzte Stoffe können nicht mehr erweichen.

433) Freie Eigen - Endgruppen

Wegen ihrer bevorzugten Stellung am Kettenende haben freie Endgruppen eine größere Beweglichkeit als die zweiseitig gebundenen Mittelgruppen. Die freien Endgruppen stellen deshalb Störbezirke dar im Bereich der Mittelgruppen, weil sie infolge ihrer Beweglichkeit ein größeres freies Volumen haben als die Mittelgruppen.

Daraus folgt, daß freie Eigen - Endgruppen (mit dem gleichen chemischen Aufbau wie die Mittelgruppen) immer eine tiefere Glastemperatur haben müssen als die Mittelgruppen. Die freien Eigen - Endgruppen setzen die Glastemperatur der Mittelgruppen herab und bewirken Selbstweichmachung.

Die Höhe der Glastemperatur ist eine Funktion der

Zahl der Endgruppen. Bei Polystyrol untersuchten Ueberreiter und Kanig (1b) die Glastemperaturen von Fraktionen verschiedener Polymerisationsgrade, die sie durch Mischen aus Fraktionen mit hohen und sehr niedrigen Molekulargewichten herstellten.

Der Molenbruch der Endgruppen, x_e, läßt sich berechnen nach

$$(IV) \qquad x_e = 2 \sum_{1}^{i} w_i / P_i = 2 / \bar{P}_n$$

w_i = Gewichtsanteil der Fraktion i mit dem Polymerisationsgrad P_i; $\bar{P}_n$ = Zahlenmittel des Polymerisationsgrades für das vorliegende Polymere.

Die Abhängigkeit der Glastemperatur vom Molenbruch x_e der freien Eigen - Endgruppen bei Polystyrol ist in der Abb. 13 auf S. 40 dargestellt. Zwischen den beiden Größen bestehen folgende Beziehungen

$$(V) \qquad 1/T_g = 1/T_g + k \cdot x_e = 1/T_g + 2\,k / \bar{P}_n$$

Die experimentellen Ergebnisse (1b) beweisen eindeutig, daß die Höhe der Glastemperatur von der Zahl der Endgruppen abhängt. Was über den Einfluß der chemischen Konstitution der Mittelgruppen auf die Glastemperatur gesagt wurde, gilt analog auch für die Endgruppen.

434) Freie Fremd - Endgruppen

Freie Fremd - Endgruppen können ebenfalls die Glastemperatur der Mittelgruppen erniedrigen, wenn ihre Glastemperatur unter der der Mittelgruppen liegt und keine besonderen Wechselwirkungen mit den Mittelgruppen bestehen.

Haben die freien Fremd - Endgruppen in reinem Zustand eine höhere Glastemperatur als die Mittelgruppen,

dann sollten sie nicht als Weichmacher sondern als Härter für die Mittelgruppen wirken. Es ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, den Einfluß einer geeigneten Endgruppe und die durch sie bewirkte Erhöhung der Glastemperatur der Mittelgruppen zu untersuchen.

Für die Auswahl einer freien Fremd - Endgruppe waren folgende Gesichtspunkte maßgebend: Die Glastemperatur der Endgruppe muß über der der Mittelgruppen von Styrol liegen und die Endgruppe muß an die Kettenenden zu bringen sein.

Moleküle mit Doppelbindungen kann man ionisch oder radikalisch polymerisieren. Wir haben die radikalische Polymerisation vorgezogen, weil sich in dieser Gruppe von Radikal - Bildnern die gewünschte Art von Endgruppen finden läßt. Initiatoren sind Stoffe, die leicht in Radikale zerfallen, sie starten die Ketten und werden dabei am Kettenanfang in die Kette eingebaut. Die wachsenden Ketten können durch Kombination zweier Ketten abgebrochen werden (häufigste Abbruchreaktion bei Polystyrol (31)), oder die Anlagerung eines weiteren Initiatorradikals stoppt die Kette. In beiden Fällen befinden sich die gleichen Fremd - Endgruppen an beiden Kettenenden. Erfolgt der Kettenabbruch durch Disproportionierung, hat die Kette eine Fremd - und eine Eigen - Endgruppe. Schließlich können auch Fremdstoffe an den Kettenenden eingebaut werden, so daß man dann zwei Arten von Fremd - Endgruppen hat.

Als Initiatoren verwendet man vorzugsweise Peroxyde und Azo - Verbindungen, die beim Erwärmen in zwei Radikale zerfallen. Für die Glastemperatur der reinen Fremd - Endgruppen ist bei der Verwendung eines Initiators dessen Glastemperatur einzusetzen. Die Auswahl eines geeigneten Stoffes erfolgte deshalb durch Betrachtungen über die Glastemperatur.

Die Durchführung der Polymerisation ist auf den Seiten 12 - 16 beschrieben worden.

435) Radikale mit hohem Schmelzpunkt

Im Abschnitt 42 wurde festgestellt, daß eine hohe Molkohäsion und eine starre Konfiguration Voraussetzungen für eine hohe Glastemperatur sind. Da im allgemeinen für die in Frage kommenden Radikale keine Glastemperaturen bekannt sind, wurde für die Abschätzung der Glastemperatur aus dem Schmelzpunkt die Tamman'sche Regel (21) herangezogen ($T_g \approx 2/3\ T_f$).

In erster Linie würden kondensierte aromatische Ringsysteme die Anforderungen erfüllen, aber sie scheiden aus präparativen Gründen aus. Sie bilden entweder innermolekulare Peroxyde oder Hydroperoxyde. Im ersten Fall hätten wir ein zweiwertiges Radikal, das nach beiden Seiten eine Kette startet und innerhalb einer Kette eingebaut wird. Im zweiten Fall hätten wir neben den Radikal- auch OH - Fremd - Endgruppen.

Bei der Suche nach Radikalen für die Polymerisation erwies sich das Triphenylmethyl - Radikal als besonders geeignet. Es hat einen hohen Schmelzpunkt, also auch eine hohe Glastemperatur, bildet ein Peroxyd und ist verhältnismäßig leicht herzustellen. Conant und Mitarbeiter (5), sowie Marvel und Mitarbeiter (6) untersuchten die Reaktionsfähigkeit der Triphenylmethyl - Radikale mit verschiedenen ungesättigten Verbindungen. Die Autoren erhielten dabei im wesentlichen das Trimere, zwei Endgruppen und eine Mittelgruppe. In der Tabelle XII sind die Schmelzpunkte der Triphenylmethyl - Endgruppen (= TPM) mit verschiedenen Mittelgruppen zusammengestellt:

Tabelle XII

Endgruppe	Mittelgruppe	T_f	Zitat
TPM -	Peroxyd	185°	
Trichlor-TPM -	Peroxyd	182°	
Triacetoxy-TPM -	Peroxyd	184 - 185°	
TPM -	Styrol	187 - 188°	(6)
TPM -	Isopren	174°	(5a)
TPM -	2,3-Dimethylbutadien	224°	(5a)
TPM -	p-Chlorstyrol	185 - 186°	(6)
TPM -	m-Nitrostyrol	227 - 228°	(6)
TPM -	Vinylacetat	209 - 210°	(6)
Tri-diphenylmethyl -	Styrol	184 - 185°	(6)
Tri-diphenylmethyl-p-	Chlorstyrol	196 - 198°	(6)
Trichlor - TPM -	Styrol	227 - 230°	
Trichlor - TPM -	Äthylacrylat	233 - 235°	
Triacetoxy- TPM -	Styrol	215 - 216°	
Trioxy - TPM -	Styrol	218 - 220°	

T_f = Schmelzpunkt; die Endgruppen sind nur einmal angeführt, befinden sich aber an beiden Enden des Moleküls; die Zahl der Mittelgruppen beträgt 1 - 2; kein Zitat bedeutet eigene Messung.

Die Starrheit eines Moleküls ist ein wesentlicher Faktor für die Höhe des Schmelzpunktes, vergl. S. 41. Ein Beispiel an einem kleineren Molekül möge das erläutern: 1,2 - Diphenyläthan hat einen Schmelzpunkt von 52°, das starre Stilben (trans 1,2 - Diphenyläthylen) hat einen Schmelzpunkt von 124°. Aus der Tabelle XII ist zu entnehmen, daß die Verwendung des Tri - diphenylmethyl - Radikals den Schmelzpunkt nur unwesentlich beeinflußt, weil die äußeren Phenylgruppen des Tri - diphenylmethyls sich frei orientieren können und nicht zur Starrheit des Moleküls beitragen. Moleküle mit einer annähernd kugelförmigen Gestalt haben höhere Schmelzpunkte als lange, gestreckte Moleküle : n - Pentan hat einen Schmelzpunkt von - 120°, während das annähernd kugelförmige Tetramethylmethan einen Schmelzpunkt von - 20° hat.

Starre Moleküle verändern ihre Gestalt nicht durch thermische Anregung. Sie sind regelmäßig und dicht gepackt und die Molkohäsion kann deshalb voll wirksam sein, während bei flexiblen Molekülen durch die lockerere und unregelmäßigere Packung die Molkohäsion wegen der kurzen Reichweite der Dispersionskräfte geringer ist.

Der Einfluß der Dipolkräfte auf den Schmelzpunkt ist nicht klar ersichtlich. Z.B. haben die drei TPM-Peroxyde praktisch den gleichen Schmelzpunkt, s. Tabelle XII. Styrol und p - Chlorstyrol haben als Mittelgruppen etwa den gleichen Schmelzpunkt; die starke Erhöhung des Schmelzpunktes beim m - Nitrostyrol als Mittelgruppe hat vor allem sterische Gründe. Bei der Verwendung der Trichlor- bzw. der Triacetoxy - TPM - Endgruppen darf man annehmen, daß die Dipole der Endgruppen mit den Mittelgruppen in Wechselwirkung treten und dadurch eine Erhöhung der Schmelzpunkte bewirken; das gilt aber nur für sehr kurze Ketten.

Die Trichlor - und die Triacetoxy - TPM - Verbindungen haben etwa die gleichen Schmelzpunkte, obwohl die Acetoxy - Gruppe eine höhere Molkohäsion als die Chlorgruppe hat. Dafür ist das Molvolumen der Acetoxy - Gruppe größer als das Molvolumen der Chlorgruppe. Die Kombination der beiden Eigenschaften ruft hier dieselbe Wirkung hervor.

Am Beispiel des Styrols, des Isoprens (2 - Methylbutadien) und des 2,3 - Dimethylbutadiens sei der Einfluß von Kettenlänge und Starrheit der Mittelgruppen diskutiert. Wenn die beiden TPM - Endgruppen durch eine verhältnismäßig starre Bindung gehalten werden, wie es nicht nur beim Styrol als Mittelgruppe, sondern auch bei der Bindung durch die zwei Sauerstoffatome im Peroxyd der Fall ist, liegt der Schmelzpunkt zwischen 180 - 190°. Wird die Kette verlängert durch die Butadien - Derivate, ergibt sich bei einer starren Mittelgruppe, dem Dimethylbutadien, eine Erhöhung des Schmelz-

punktes um mehr als 30°, bei einer beweglichen Mittelgruppe, dem Isopren, aber eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um etwa 10°. Wahrscheinlich können beim Isopren als Mittelgruppe die beiden TPM - Endgruppen noch Torsionsschwingungen ausführen, was durch die zweite Methylgruppe des Dimethylbutadiens verhindert wird. Wie am Beispiel der Fraktion 6 auf S. 58 noch gezeigt wird, kann die TPM - Endgruppe sogar die Beweglichkeit einer Eigen - Endgruppe beeinflussen, wenn weniger als 4 Styrol - Mittelgruppen sich zwischen der TPM- und der Eigen - Endgruppe befinden.

Mit dem Trichlor-triphenylmethyl - Radikal ließen sich leider nur kurze Ketten herstellen, deshalb wurde das Trichlortriphenylmethyl - Peroxyd verwendet. Dessen Radikale unterscheiden sich von den ersten nur dadurch, daß sich am Methankohlenstoffatom noch ein Sauerstoffatom befindet, das die Bindung zu den Mittelgruppen vermittelt. Die Ausführung der Polymerisation ist auf den Seiten 12 - 16 beschrieben worden.

436)) Analytische Bestimmung der Endgruppen.

Bestimmt man das Molekulargewicht nur kryoskopisch, ist die Zahl der Fremd - Endgruppen pro Makromolekül damit noch nicht festgelegt, denn bei einigen Fraktionen war die Zahl der TPM - Endgruppen $\neq 2$. Das wird in Abschnitt 442 ausgeführt. Ebenso wenig reicht die Chlorbestimmung allein zum Berechnen des Molekulargewichtes. Nimmt man 2 TPM - Endgruppen pro Makromolekül an, während nur eine vorhanden ist, berechnet man das Doppelte des tatsächlichen Molekulargewichtes.

Man muß also das Molekulargewicht kryoskopisch oder ebullioskopisch und - bei höheren Molekulargewichten - osmotisch messen und außerdem eine Endgruppenbestimmung vornehmen, um die Zahl der Fremd - Endgruppen pro Makromolekül zu erhalten. Die Berechnung wird in Abschnitt 442 durchgeführt.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich, daß wir das Trichlortriphenylmethyl - Radikal verwenden mußten, weil sich das Triphenylmethyl - Radikal neben Styrol sehr schlecht analytisch bestimmen läßt.

441) Experimentelle Ergebnisse mit freien Fremd - Endgruppen

Ueberreiter und Kanig (1a) fanden, daß die Eigenschaften der freien Eigen - Endgruppen beim Polystyrol denen des Dimeren entsprechen. Das ist zu erwarten, weil in dem Dimeren nur die beiden Endgruppen mit der gleichen Beweglichkeit vorliegen, wie sie der Beweglichkeit an den Enden eines Makromoleküls entspricht.

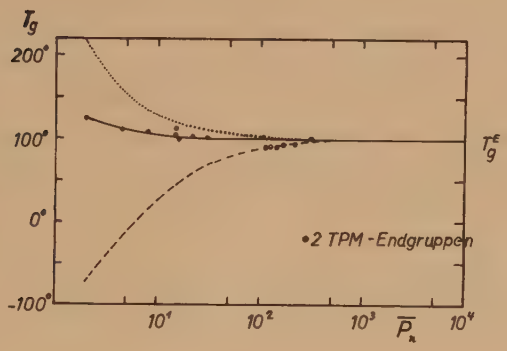
Hexaphenyläthan - Derivate haben infolge thermischer Spaltung in Radikale einen zu niedrigen Schmelzpunkt. Für den reinen Fremd - Endgruppenstoff haben wir deshalb den Schmelzpunkt bzw. die Glastemperatur der Triphenylmethylperoxyde gewählt, vergl. S. 51. Durch Mittelglieder wird der Schmelzpunkt der Endgruppen zunächst noch erhöht. Solange die Verlängerung der Kette durch hinzutretende Mittelglieder die Starrheit der Kette erhöht, steigt auch der Schmelzpunkt. Erst, wenn bei längeren Ketten die Beweglichkeit der Kette wächst, nimmt der Schmelzpunkt wieder ab.

Die Abb. 6 und 7 auf S. 28 und 29 zeigen den Verlauf der Glas- und der Fließtemperaturen für die Trichlor- bzw. die Triacetoxy - triphenylmethyl - Endgruppen. Wenn alle Fraktionen zwei Fremd - Endgruppen hätten, dürfte kein Minimum auftreten. Die Zahl der Eigen - bzw. der Fremd - Endgruppen pro Makromolekül für die verschiedenen Fraktionen wird im Abschnitt 442.untersucht.

In der Abb. 15 zeigt die ausgezogene Kurve die Abhängigkeit der Glastemperatur vom Polymerisationsgrad für die Trichlor - TPM - Endgruppen. Es ist wichtig,

die Abhängigkeit gegen den Polymerisationsgrad und nicht gegen das Molekulargewicht aufzutragen (wie es üblich ist), weil sich die Molekulargewichte der Eigen - Endgruppen zu denen der Fremd - Endgruppen wie 104 zu 347 verhalten. Die gestrichelte Kurve gilt für freie Eigen-Endgruppen und die gepunktete Kurve für Brücken - Eigen-Endgruppen, s. S. 45.

Abb. 15



Die freien Fremd - Endgruppen verhalten sich in ihren kinetischen Eigenschaften eher wie Brücken - Eigen - Endgruppen als wie freie Eigen - Endgruppen. Einige Fraktionen zeigen ein abweichendes Verhalten. Deshalb muß man annehmen, daß diese Fraktionen teilweise freie Eigen - Endgruppen besitzen.

442) Zahl der TPM - Endgruppen pro Makromolekül

Die Molekulargewichte wurden aus dem Halogengehalt und aus der Gefrierpunkterniedrigung berechnet. Die Molekulargewichte der Fraktionen mit höheren Polymerisationsgraden wurden viskosimetrisch bestimmt, wobei sich zwischen den Molekulargewichten aus der Halogenbestimmung

und denen aus der Viskosität große Unterschiede ergaben, wie in den Abschnitten 461 bis 463 noch ausgeführt wird.

Bei der Berechnung des Molekulargewichtes aus dem Halogengehalt setzten wir die Anwesenheit zweier TPM - Endgruppen voraus. Das Molekulargewicht beträgt 212,7 dividiert durch den Prozentgehalt an Chlor oder

(VI) $\log M = 2{,}3279 - \log$ (Prozent Chlor)

Beim Vergleich der aus dem Halogengehalt und aus der Gefrierpunkterniedrigung berechneten Molekulargewichte ergab sich bei vielen Fraktionen eine erfreuliche Übereinstimmung. Bei einigen Fraktionen war das Molekulargewicht dem Chlorgehalt nach etwa doppelt so groß wie das kryoskopisch bestimmte. Bei diesen Fraktionen lagen die Glas- und Fließtemperaturen verhältnismäßig niedrig, daß man gezwungen war anzunehmen, diese Fraktionen haben teils Fremd - und teils Eigen - Endgruppen.

Die Zahl der TPM - Endgruppen pro Makromolekül wurde folgendermaßen berechnet:

(VII) $M_k : M_{Cl} = E : 2$

M_k ist das kryoskopisch bestimmte und M_{Cl} das aus dem Halogengehalt berechnete Molekulargewicht. E ist die Zahl der TPM - Endgruppen pro Makromolekül. Ist $E = 2$, dann muß $M_k = M_{Cl}$ sein.

Ueberreiter und Kanig (1b) stellten fest, daß man die Glastemperatur eines Polymeren berechnen kann aus den Molenbrüchen der Endgruppen und der Mittelgruppen multipliziert mit dem Kehrwert der Glastemperaturen der End- bzw. der Mittelgruppen. Deshalb wurde versucht, dieses Verfahren auch auf die Fraktionen mit den TPM - Endgruppen und mit TPM - und Eigen - Endgruppen anzuwenden. Der Ansatz für die Berechnung lautet:

(VIIIa) $1/T_g = (1/T_{g1})\cdot x_1 + (1/T_{g2})\cdot x_2 + (1/T_{g3})\cdot x_3$

nach dem Einsetzen der Werte für die Glastemperaturen (in ^oK)

(VIIIb) $1/T_g = 0{,}00252\cdot x_1 + 0{,}00269\cdot x_2 + 0{,}00505\cdot x_3$

Der Index 1 bezieht sich auf die Trichlor - TPM - Endgruppen, Index 2 auf die Styrol - Mittelgruppen und Index 3 bezieht sich auf die Styrol - Eigen - Endgruppen.

Die Molenbrüche der Endgruppen ergeben sich zu:

$x_1 = E\cdot 346{,}7 / M$ (TPM - Endgruppen; E s.S. 56)

$x_3 = (2 - E)\cdot 104{,}1 / M$ (Eigen - Endgruppen)

Die nach der Gl. (VIIIb) berechneten Werte für die Glastemperaturen sind in der Spalte 7 der Tabelle XIII angegeben. In der Spalte 5 sind die dilatometrisch und in der Spalte 6 die refraktometrisch bestimmten Werte für die Glastemperaturen zu finden. Der Vergleich zeigt, daß die Berechnung der Glastemperaturen Werte in der richtigen Größenordnung liefert, die bei größerer Genauigkeit der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung mit den gemessenen Werten übereinstimmen sollten. Außerdem sind in der Spalte 8 die Glastemperaturen angeführt, die nach der Regel von Tamman aus den Fließtemperaturen berechnet wurden. Im allgemeinen trifft die Regel von Tamman zu, nur bei den kurzen Ketten treten Differenzen auf. Vielleicht wird das durch Verzweigung verursacht.

Tabelle XIII

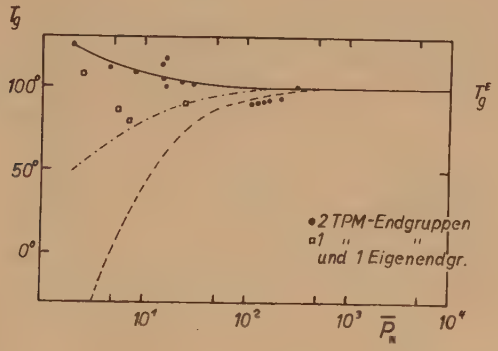
Fraktion	M_k	M_{Cl}	E	T_g dil.	T_g refr.	T_g berechn.	T_g Tamman
1a	1820	1160	3,14	-	-	112	158
2b	1550	1290	2,40	-	-	110	140
3	1590	1320	2,39	-	-	110	126
4	1300	1350	1,93	-	-	110	114
5	1340	1340	2,00	109	107	110	106
6	805	1630	0,99	86	86	69	85
7	960	940	2,04	111	-	115	140
I	2100	2140	1,97	-	-	105	109
III	2210	2270	1,95	-	120	104	102
IV	2340	2140	2,19	-	119	105	104
V	2100	2080	2,02	97	93	103	98
VI	2000	1970	2,03	103	105	106	100
VII	940	1830	1,15	79	73	76	79
A	3320	3550	1,87	101	94	100	85
C	1780	2300	1,55	100	99	97	95
D	1040	1530	1,36	-	-	88	87
E	2900	5700	1,01	91	87	89	79
Schm.I	1260	1550	1,62	-	-	99	157
Schm.III	930	960	1,95	-	-	116	147

Die Glastemperatur der Fraktion 6 wurde mit dem Wert für die Glastemperatur der Eigen - Endgruppen berechnet und dabei ein Wert gefunden, der 17° unter dem Messwert liegt. Setzt man statt dessen für die Eigen - Endgruppen die Glastemperatur der Mittelgruppen ein, erhält man für die Glastemperatur der Fraktion 6 106°. Dieser Wert liegt 20° über dem Messwert. Die TPM - Endgruppen beeinflussen die Beweglichkeit der nächstliegenden Gruppen recht erheblich; die Fraktion hat im Durchschnitt 3,3 Mittelgruppen. Bei der Fraktion VII, die auch eine TPM - und eine Eigen - Endgruppe hat, ist die Eigen - Endgruppe anscheinend nicht mehr im Einflußbereich der TPM - Gruppe; der Polymerisationsgrad beträgt für diese Fraktion 6,7.

In der Abb. 16 gibt die ausgezogene Kurve die Abhängigkeit der Glastemperatur vom Polymerisationsgrad für zwei TPM - Endgruppen, die strichpunktierte Kurve für

eine TPM - und eine Eigen - Endgruppe wieder. Die gestrichelte Kurve gibt den Zusammenhang zwischen Glastemperatur und Polymerisationsgrad für zwei Eigen - Endgruppen an. Die Kurven sind nach der Gl. (VIIIb) berechnet worden.

Abb. 16



Wie bereits am Beispiel der Fraktion 6 ausgeführt wurde, beeinflussen die TPM - Gruppen die Beweglichkeit der benachbarten Gruppen, auch wenn es sich um freie Eigen - Endgruppen handelt. Erst mit zunehmender Kettenlänge erhalten die Eigen - Endgruppen ihre volle Beweglichkeit. Im vorliegenden Fall tritt das bei 5-6 Mittelgruppen ein.

443) Verzweigung

Für die Fraktion 1a ergibt sich eine Zahl von 3,14 TPM - Endgruppen. Bei einer so kurzen Kette könnte die Verzweigung dafür verantwortlich sein, daß Fließ- und Glastemperatur über den Wert für die reinen Endgruppen steigen, denn eine Anhäufung von TPM - Endgruppen muß notwendigerweise die Beweglichkeit aufs Äußerste erniedrigen. Es wäre aber auch möglich, daß ein Teil der Chloratome aus den Phenylgruppen abgespalten worden ist

und ein Teil der TPM - Gruppen sich deshalb in die Kette eingebaut befindet, vergl. Chlorabspaltung aus Trichlortriphenylchlormethan auf S. 13. Sicher ist es jedenfalls, daß eine größere Zahl als zwei TPM - Endgruppen in den Fraktionen 1a, 2b und 3 vorliegt.

Bei dem Vergleich der viskosimetrisch und aus dem Chlorgehalt bestimmten Molekulargewichte, zeigte sich, daß die viskosimetrisch erhaltenen Molekulargewichte bis zu 4 mal höher waren als die Molekulargewichte aus dem Chlorgehalt. Wenn es auch sehr wohl möglich ist, daß unter den gewählten Bedingungen der Polymerisation Verzweigung auftritt (32-34), so ist der Grad der erforderlichen Verzweigung viel zu hoch, als daß die Verzweigung die Ursache für die Diskrepanz zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Molekulargewichten sein könnte. Vielmehr muß angenommen werden, daß die Fraktionen mit dem höchsten Molekulargewicht durch geringe Mengen eines Polymeren mit sehr hohem Polymerisationsgrad verunreinigt sind, vergl. Abschnitt 463.

45) Die Fließtemperatur

Die Fließtemperatur bezeichnet keinen Phasenübergang fest - flüssig wie der Schmelzpunkt. Vielmehr gibt die Fließtemperatur einen isoviskosen Zustand an, Ueberreiter und Orthmann (2). Die Charakterisierung der Fließtemperatur bedingt, daß die Viskosität der Schmelze so niedrig ist, daß die Relaxationszeit der Schmelze viel kürzer als die Beobachtungszeit ist ($\tau \ll 1$ sec.). Brücken - Endgruppen verhindern das Fließen einer Substanz.

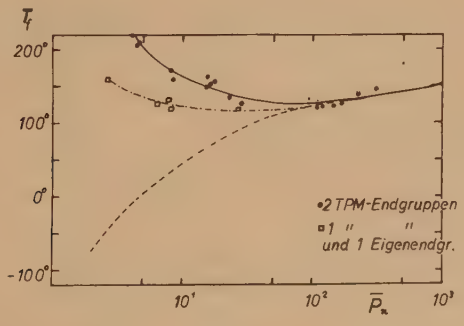
Bei den niedermolekularen, kristallisierenden Stoffen liegen Glastemperatur und Fließtemperatur sehr eng beisammen, weil die Viskosität dicht oberhalb der Glastemperatur schon genügend abgenommen hat.

451) Abhängigkeit der Fließtemperatur von dem Polymerisationsgrad und den Endgruppen

Bei den Polymeren mit freien Eigen - Endgruppen ist die Fließtemperatur eine monoton wachsende Funktion des Polymerisationsgrades. Bei dem Polymerisationsgrad, von dem an der Einfluß der Endgruppen auf die Fließtemperatur nicht mehr messbar ist, ändert die Fließtemperatur - Kurve ihren Verlauf, Abb. 17.

Bei den freien Fremd - Endgruppen, die eine höhere Fließtemperatur als die Mittelgruppen haben, liegt die Fließtemperatur der sehr kurzen Ketten über der der langen Ketten. Was über den Einfluß der Endgruppen bei der Besprechung der Glastemperatur gesagt wurde, s. S. 47-53, gilt auch für die Fließtemperaturen. In der Abb. 17 ist die Abhängigkeit der Fließtemperatur vom Polymerisationsgrad für Polymere mit zwei TPM - Gruppen (ausgezogene Kurve) und für Polymere mit zwei Eigen - Endgruppen (gestrichelte Kurve) dargestellt. Die strichpunktierte Kurve gilt für Polymere mit einer TPM - Endgruppe und einer Eigen - Endgruppe.

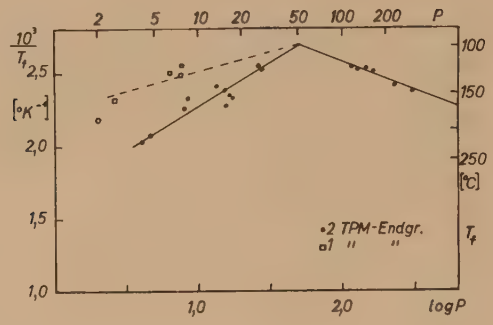
Abb. 17



Um eine quantitative Beziehung zwischen Fließtemperatur und Polymerisationsgrad zu erhalten, trägt man

$10^3 / T_f$ gegen den Logarithmus des Polymerisationsgrades auf (T_f in ^oK), Abb. 18.

Abb. 18



Aus der Abb. 18 ergeben sich je eine Gleichung für die Polymerisationsgrade bis 50 und über 50. Für Polystyrol mit zwei Trichlortriphenylmethyl - Endgruppen gilt:

(IXa) $\log P = 1700/T_f - 2{,}861$ für $P < 50$

(IXb) $\log P = 8{,}302 - 2444/T_f$ für $P > 50$

Ueberreiter und Orthmann (2) fanden für Polystyrole mit zwei Eigen - Endgruppen

(IXc) $\log P = 15{,}77 - 5410/T_f$ für $P < 500$

(IXd) $\log P = 11{,}92 - 3817/T_f$ für $P > 500$

Die Gl. (IXb) ist nur aufgrund von Messwerten der Polymerisationsgrade 100 - 300 aufgestellt worden. Bei einem größeren Messbereich würde sie wahrscheinlich in Gl. (IXd) übergehen, denn bei den höheren Polymerisationsgraden üben die Endgruppen keinen messbaren Einfluß mehr aus auf die Fließtemperatur.

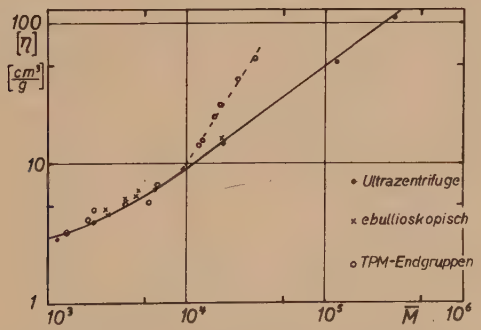
Es muß hervorgehoben werden, daß der Übergang vom niedermolekularen zum hochmolekularen Bereich bei den TPM - Gruppen schon bei einem Polymerisationsgrad von 50 liegt, während bei den Eigen - Endgruppen der Übergang bei einem Polymerisationsgrad von 500 liegt (das bezieht sich aber nur auf Polystyrol). Bei einem Polymerisationsgrad von 50 kann der Einfluß der TPM - Gruppen noch nicht kleiner als die Messgenauigkeit sein.

Die hohen Fließtemperaturen der sehr kurzen Ketten dürften auf die hohen Kohäsionskräfte der TPM - Gruppen zurückzuführen sein.

461) Die Viskosität in Lösung

An Polystyrol hat Meyerhoff (9) die Molekulargewichte verschiedener Fraktionen mit der Ultrazentrifuge und die zugehörigen Viskositätszahlen $[\eta]$ (= $\lim \eta_{spez}/c$ für $c \to 0$) in Benzol gemessen. Beim Auftragen des Logarithmus des Molekulargewichtes gegen den Logarithmus der Viskositätszahl erhielt er die ausgezogene Kurve in der Abb. 4

Abb. 4



Für Polystyrol mit einem Molekulargewicht ≧ 20 000 gilt in Benzol folgende Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl (9)

(Xa) $$[\eta] = 1{,}23 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0{,}72} \qquad (cm^3/g)$$

Trägt man analog die Viskositätszahlen der Fraktionen mit den Trichlor - TPM - Endgruppen gegen die Molekulargewichte auf, die unter der Annahme von zwei TPM - Endgruppen pro Makromolekül aus dem Chlorgehalt berechnet wurden, findet man einen Verlauf, der durch die gestrichelte Kurve angezeigt wird. Aus dieser Kurve erhält man für Molekulargewichte über 13 000

(Xb). $[\eta] = 1{,}33 \cdot 10^{-6} \cdot M^{1{,}71}$ (cm^3/g)

Die Differenz zwischen den Gl. (Xa) und (Xb) ist zu groß, als daß Messfehler dafür in Frage kommen könnten. Die Fraktionen Per I und Per IV wurden außerdem in Tetrachlorkohlenstoff, die Fraktionen Per III und Per VIII in Chloroform untersucht. Dabei ergaben sich die gleichen Viskositätszahlen wie in Benzol. Nur bei der Fraktion mit dem höchsten Molekulargewicht, Per IV, hatte die benzolische Lösung eine Viskositätszahl von 55,5, während die Viskositätszahl in Tetrachlorkohlenstoff 51,4 betrug. Die Differenz ist auf das unterschiedliche Verhalten der Lösungsmittel zurückzuführen.

Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge ergeben das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes ($\overline{M}_w$) viskosimetrische Messungen liefern annähernd das Gewichtsmittel, während die Endgruppenbestimmung das Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{M}_n$) ergibt.

$$\overline{M}_n = \left(\sum_1^i n_i M_i\right) / \sum_1^i n_i \quad ; \quad \overline{M}_w = \left(\sum_1^i n_i M_i^2\right) / \sum_1^i n_i M_i$$

Der Quotient $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ kann theoretisch gleich eins werden. Da in Polymerisation immer eine Molekulargewichtsverteilung vorliegt, wird dieser Quotient stets größer als eins sein, entsprechend der Breite der Molekulargewichtsverteilung. Bei Fraktionen beträgt der Quotient $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 1,05 bis 1,50 je nach der Schärfe der Fraktionierung.

462) Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren

Der Einfluß der Uneinheitlichkeit des Gewichts- und des Zahlenmittels auf die Viskositätszahl - Molekulargewicht - Beziehung wurde von Frank und Breitenbach (35) an Polystyrol untersucht. Das Ausgangspolymerisat wurde fraktioniert und die erhaltenen Fraktionen wiederum fraktioniert. Im Verlauf der fortwährenden Fraktionierung nahm der Wert für K in der Mark - Houwink'schen Gleichung ($[\eta] = K \cdot M^a$) um die Hälfte ab. Der Exponent a blieb aber konstant.

Koningsveld und Tuijnman (36) untersuchten ebenfalls den Einfluß der Molekulargewichtsverteilung auf die Viskosität - Molekulargewicht - Beziehung. Sie fanden:

$$(\text{XI}) \qquad [\eta] = K_i \cdot (M_w / M_n)^{0,5a(a+1)} \cdot M_n^a$$

bzw.

$$[\eta] = K_i \cdot (M_w / M_n)^{0,5a(a-1)} \cdot M_w^a$$

Der Exponent des Molekulargewichtes bleibt unverändert, nur die Konstante K wird beeinflußt und ist keine allgemeine Konstante mehr. K ist dann nur noch für die jeweilige Molekulargewichtsverteilung gültig. Im $\log[\eta]$ - $\log M$ Diagramm bewirkt die Änderung von K lediglich eine Parallelverschiebung der Geraden.

463) Erklärung der Differenz zwischen dem viskosimetrisch und aus dem Chlorgehalt bestimmten Molekulargewicht

Bei der Fraktion Per I verhält sich das Molekulargewicht aus der Halogenbestimmung (M_{Cl} = 23 300) zu dem viskosimetrisch ermittelten Molekulargewicht (M_η = 74 000) wie 1 zu 3,2. Falls die Trichlor-triphenylmethyl - Endgruppen der Makromoleküle unter einander Asso-

ziate bilden in Lösung in Benzol, dann müßte diese Assoziation in Tetrachlorkohlenstoff bzw. in Chloroform entfallen oder wenigstens stark zurückgehen. Die Viskositätszahlen ändern sich nicht beim Wechsel des Lösungsmittels, also kann keine Assoziation der Makromoleküle vorliegen.

Unter den Bedingungen der Polymerisation (S. 12-16) kann Verzweigung (32-34) auftreten. Für die Fraktion Per I müßte bei dem gemessenen Chlorgehalt von 0,91% die Zahl der Trichlor - TPM - Endgruppen 6,3 bzw. die Zahl der Zweige 4,3 pro Makromolekül betragen. Für ein Molekulargewicht von 74 000 ist dieser Verzweigungsgrad viel zu hoch. Außerdem hat eine osmotische Messung dieser Fraktion ein Molekulargewicht von 24 000 ergeben. Die Verzweigung vermag nicht den Unterschied zwischen dem Molekulargewicht aus dem Chlorgehalt und aus der Viskositätszahl zu erklären.

Als letzte Möglichkeit nehmen wir das Vorliegen zweier Molekulargewichtsverteilungen an. Bei der Polymerisation (S. 15-16) verlaufen zwei Vorgänge. Während sich die Bombenrohre im Ofen erwärmen, bilden sich rein thermisch Styrol-Radikale, die wegen ihrer geringen Zahl und der noch verhältnismäßig niedrigen Temperatur ein Polymeres mit sehr hohem Polymerisationsgrad liefern. Sobald die Temperatur genügend gestiegen ist, zerfällt das Peroxyd in Radikale, die dann allein die Polymerisation auslösen und niedrige bis mittlere Polymerisationsgrade entstehen lassen.

Der Peroxyd - Radikale lieferten ein Polymerisat, dessen eine Fraktion Per I ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes von 23 300 hat. Nimmt man jetzt an, daß die Vorpolymerisation durch die thermisch erzeugten Styrol - Radikale ein Zahlenmittel von ca 500 000 ergab (das dürfte nicht zu hoch gegriffen sein), dann ergibt sich aus der Kombination mit der viskosimetrisch erhaltenen Gewichtsmittel von 74 000, daß die Fraktion

Per I ungefähr 0,6 % Polystyrol vom Molekulargewicht 500 000 enthalten muß.

Legt man einen Gehalt von 0,6 % Polystyrol mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichtes von 500 000 zugrunde, dann ändert sich das Zahlenmittel der Fraktion Per I von dem durch die Endgruppenbestimmung gefundenen Wert von 23 300 auf 26 200. Das Gewichtsmittel beträgt dann 77 000. Wegen der geringen Menge des langkettigen Polymerisates und der durch die TPM - Gruppen erniedrigten Löslichkeit der Hauptmenge des Polymerisates ist eine Trennung kaum möglich.

Bei der Fraktion Per I beträgt der Molenbruch der Trichlor - TPM - Endgruppen 0,030 für das aus dem Chlorgehalt bestimmte Molekulargewicht. Legt man jetzt das Molekulargewicht zugrunde, das im vorhergehenden Absatz berechnet wurde, dann ändert sich der Molenbruch der TPM - Endgruppen auf 0,027. Die Differenz liegt innerhalb der Messgenauigkeit. Man darf also die Molekulargewichte, die aus dem Chlorgehalt berechnet wurden, für die weiteren Berechnungen zugrunde legen, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen. Außerdem liegen bei allen anderen Fraktionen die Molekulargewichte aus der viskosimetrischen und aus der Chlor - Bestimmung näher bei einander als bei den Fraktionen Per I und Per IV.

464) Die Abhängigkeit der B - Werte aus viskosimetrischen Messungen vom Molekulargewicht

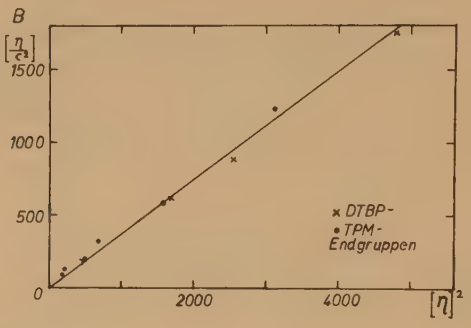
Die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von der Konzentration gibt die Gl. (XII) an

$$(\text{XII}) \qquad \eta_{\text{spez.}} / c = [\eta] + B \cdot c$$

wobei die Viskositätszahl bedeutet (s.S. 63) und nach Huggins (37) $B = k' \cdot [\eta]^2$ ist. k' soll für das betreffende Polymere in einem bestimmten Lösungsmittel eine

Konstante sein. Bei Polystyrol in Benzol trifft das für Molekulargewichte über 25 000 auch zu. Um k' zu bestimmen, trägt man B gegen $[\eta]^2$ auf, Abb. 19. Die Steigung der Geraden ist gleich k'.

Abb. 19



Nach Huggins (37) soll k' den Wert 0,38 haben. Aus der Abb. 19 ergibt sich für k' 0,374. Für Polystyrol in Benzol sind also die Berechnungen von Huggins zutreffend. Bei anderen Polymeren kann der Wert für k' allerdings erheblich höher liegen. Eirich und Riseman (38) haben aufgrund von Modellbetrachtungen über die Gestalt der gelösten Teilchen für k' Werte berechnet, die zwischen 1 und 10 liegen. Nach Eirich und Riseman müssen die gelösten Moleküle etwa die Gestalt eines Rotationsellipsoides haben. Das Achsenverhältnis bestimmt die Größe von k'.

Aus den Abb. 2 und 3 auf S. 25 wurden die Steigungen der Geraden ausgerechnet und die so erhaltenen B - Werte gegen den Logarithmus des Molekulargewichtes aufgetragen in Abb. 20. Da bei dieser Form der Auftragung der Einfluß der sehr kurzen Ketten zu wenig zur Geltung kommt, wurde der Logarithmus der B - Werte gegen den Logarithmus des Polymerisationsgrades in Abb. 21 aufgetragen.

Abb. 20

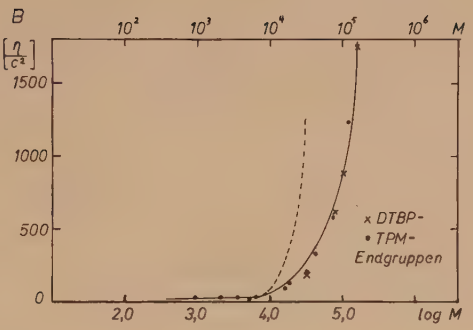
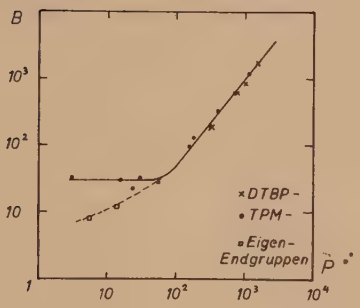


Abb. 21



Die Punkte gelten für die Fraktionen mit TPM - Endgruppen, die Kreuze bedeuten tertiäres Butylperoxyd als Initiator. Die Quadrate bedeuten thermische Polymerisate mit Eigen - Endgruppen.

Legt man die Molekulargewichte der TPM - Fraktionen, die aus dem Chlorgehalt berechnet wurden, zugrunde, dann steigen die B - Werte viel stärker an (gestrichelte Kurve in Abb. 20) als bei einem Polystyrol mit tertiärem Butylperoxyd als Endgruppen. Bei den höheren Polymerisationsgraden tritt aber der Einfluß der End-

gruppen immer stärker zurück. Ein Abweichen der B - Werte ist sehr unwahrscheinlich. Es muß also angenommen werden, daß sowohl das viskosimetrische Gewichtsmittel als auch das Zahlenmittel aus der Chlorbestimmung zutreffen und daß zwei Molekulargewichtsverteilungen vorliegen, vergl. S. 65 - 67.

Bei den kleinen Molekülen spielt der Einfluß der Endgruppen aber eine Rolle, wie man aus der Abb. 21 ersehen kann. Die TPM - Endgruppen bedingen einen höheren B - Wert als die Eigen - Endgruppen.

Da nicht genügend Daten über die Zusammenhänge zwischen Viskosität, B - Wert, Molekulargewicht, Polymeren und Lösungsmittel vorliegen, kann eine Erklärung für den Verlauf der B - Werte nicht gegeben werden. Sicher ist jedenfalls, daß die B - Werte aus den Viskositätsmessungen mit den B - Werten aus kryoskopischen oder osmotischen Messungen nicht identisch sind.

5) Zusammenfassung

Um den Einfluß der Endgruppen auf die Glastemperatur und die Fließtemperatur genauer untersuchen zu können, wurde Styrol mit Fremd - Endgruppen polymerisiert. Die Fremd - Endgruppen in dieser Arbeit sind die Initiator - Radikale, die die Ketten starteten und dabei am Kettenanfang eingebaut wurden. Fremd - Endgruppen haben eine andere chemische Konstitution als die Mittelgruppen und Eigen - Endgruppen und deshalb auch andere thermokinetische Eigenschaften.

1) Als Initiatoren wurden Trichlor - und Triacetoxytriphenylchlormethan, sowie Trichlor - und Triacetoxytriphenylmethylperoxyd hergestellt. Mit den Trichlor- bzw. Triacetoxy - triphenylmethyl - Radikalen konnten nur kurze Ketten hergestellt werden, deshalb wurde mit den beiden Peroxyden, die bei höherer Temperatur in Radikale zerfallen, polymerisiert.

2) Die erhaltenen Polymerisate wurden fraktioniert. Die Polymerisationsgrade reichten von 2,5 - 300. Von den Fraktionen wurden die Molekulargewichte, die Zahl der Trichlortriphenylmethyl - Endgruppen, die Glastemperaturen und die Fließtemperaturen bestimmt. Von einem Teil der Fraktionen wurden die spezifischen Volumina gemessen.

3) Von den Initiatorsubstanzen und einigen Fraktionen wurden nach der Kaliumbromid - Methode die Infra - Rot - Spektren aufgenommen. Sie ließen sich leider nicht quantitativ auswerten für die Bestimmung der Endgruppen.

4) Die spezifischen Volumina setzen sich additiv zusammen aus den Partialvolumina der End- und der Mittelgruppen.

5) Die Glastemperatur der Trichlortriphenylmethyl - Endgruppen liegt über der Glastemperatur der Mittelgruppen, während die Glastemperatur der Eigen - Endgruppen darunter liegt. Nicht alle Fraktionen hatten zwei Trichlortriphenylmethyl - Endgruppen, sondern teilweise Eigen - Endgruppen. Es konnte gezeigt werden, daß die Glastemperatur einer Fraktion sich aus den Molenbrüchen der Endgruppen x_{e_1} bzw. x_{e_2} und den Kehrwerten der Glastemperaturen berechnen ließen. (Der Index e_1 bezieht sich auf die TPM - Endgruppen, e_2 auf die Eigen - Endgruppen und m auf die Mittelgruppen.)

$$1 / T_g = x_{e_1} \cdot 1 / T_{ge1} + x_{e_2} \cdot 1 / T_{ge2} + x_m \cdot 1 / T_{gm}$$

6) Für den Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und der Fließtemperatur ließen sich zwei Gleichungen der Form $\log P = k_1 - k_2/T_f$ aufstellen. Die eine Gleichung gilt für den Bereich der kurzen Ketten bis zu einem Polymerisationsgrad von 50, die andere Gleichung für die höheren Polymerisationsgrade.

7) Das unterschiedliche Verhalten der Triphenylmethyl - Endgruppen und der Eigen - Endgruppen läßt sich durch die verschiedene Beweglichkeit und Kohäsion der beiden Arten von Endgruppen erklären.

6) Literaturverzeichnis

1)

für Polystyrole

a) K. Ueberreiter und G. Kanig
Z. Naturforschung 6a, 551 (1951)

b) K. Ueberreiter und G. Kanig
J. Colloid Sci. 7, 569 (1952)

c) T.G. Fox und P.J. Flory
J. Appl. Phys. 21, 581 (1950)

für Polymethylmethacrylate

d) T.G. Fox und S. Loshaek
J. Polymer Sci. 15, 371 (1955)

e) U. Rohde-Liebenau
Diplomarbeit, unveröffentlicht (1956)

für Polysilikone

f) A. Weissler
J. Am. Chem. Soc. 71, 93 (1949)

g) C.E. Weir, W.H. Lesser und L.A. Wood
J. Research Natl. Bur. Stand. 44, 367 (1950)

für Polyisobutylene

h) T.G. Fox und P.J. Flory
J. Chem. Phys. 55, 221 (1951)

i) R.C. Wackher, C.B. Linn und A.V. Grosse
Ind. Eng. Chem. 37, 464 (1945)

für n - Paraffine

k) A.K. Doolittle
J. Appl. Phys. 22, 1471 (1951)

l) L. Mandelkern, M. Hellmann, D.W. Brown, D.E. Roberts und F.A. Quinn
J. Am. Chem. Soc. 75, 4093 (1953)

für Polyäthylene

m) K. Ueberreiter und H.-J. Orthmann
Kolloid - Z. 128, 125 (1952)

2) K. Ueberreiter und H.-J. Orthmann
Kunststoffe 48, 525 (1958)

3) M. Gomberg und L.H. Cone
Ber. 39, 3274 (1906)

4) M. Gomberg und H.R. Snow
J. Am. Chem. Soc. 47, 198 (1925)

5) a) J.B. Conant und H.W. Scherp
J. Am. Chem. Soc. 53, 1941 (1931)

b) J.B. Conant und Bacon F. Chow
J. Am. Chem. Soc. 55, 3475 (1933)

6) C.S. Marvel, J. Dec und J.O. Corner
J. Am. Chem. Soc. 67, 1855 (1945)

7) J.W. Breitenbach
Z. Elektrochemie 60, S. 293 und S. 307 (1956)

8) H. Umstätter
Kolloid - Z. 145, 102 (1956)

9) G. Meyerhoff
Z. Phys. Chem. NF 4, 335 (1955)

10) K. Ueberreiter und G. Kanig
Glas- und Hochvakuum-Technik 11 (1953)

11) G.V. Schulz und F. Blaschke
J. prakt. Chem. 158, 130 (1941)

12) K. Ueberreiter, H.-J. Orthmann und G. Sorge
Makromol. Chem. 8, 21 (1952)

14) G.V. Schulz und K.G. Schön
Z. Phys. Chem. NF 2, 197 (1954)

15) E. Jenckel
Kolloid - Z. 120, 160 (1951)

16) K. Ueberreiter und G. Kanig
Kolloid - Z. 129, 132 (1952)

17) B.G. Achhammer, M.J. Reiney, L.A. Wall,
F.W. Reinhart
J. Polymer Sci. 5, 555 (1952)

18) E. Jenckel und R. Brockhus
Makromol. Chem. 18/19, 262 (1956)

19) H. Röpke und W. Neudert
Z. Analyt. Chem. 170, 78 (1959)

20) H. Hellfritz
Makromol. Chem. 7, 184 (1951)

21) G. Tamman
Aggregatzustände, Leipzig 1922

22) C.W. Bunn
J. Polymer Sci. 16, 323 (1955)

23) H. Mark
Ind. Eng. Chem. 34, 1943 (1942)

25) G. Adam
Kolloid - Z. 172, 132 (1960)

26) R. Kosfeld
Kolloid - Z. 172, 172 (1960)

27) C.W. Bunn, A.J. Cobbold und R.P. Palmer
J. Polymer Sci. 28, 365 (1958)

28) W.G. Barb
J. Polymer Sci. 37, 515 (1959)

29) K. Ueberreiter und G. Kanig
J. Chem. Phys. 18, 399 (1950)

30) a) T.G. Fox und S. Loshaek
J. Am. Chem. Soc. 75, 3544 (1953)

b) S. Loshaek
J. Polymer Sci. 15, 391 (1955)

31) J.C. Bevington, H.W. Melville und R.P. Taylor
J. Polymer Sci. 14, 463 (1954)

32) G.V. Schulz, G. Henrici und S. Olive
Z. Elektrochemie 60, 296 (1956)

33) M.H. Jones, H.W. Melville und W.G.P. Robertson
Nature 174, 78 (1954)

34) W. Kern, M.A. Achon und R. Schulz
Makromol. Chem. 15, 161 (1955)

35) J.W. Breitenbach und H.P. Frank
J. Polymer Sci. 6, 609 (1951)

36) R. Koningsveld und C.A.F. Tuijnman
Makromol. Chem. 38, 39 und 44 (1960)

37) a) M.L. Huggins
J. Phys. Chem. 43, 439 (1939)

b) M.L. Huggins
J. Am. Chem. Soc. 64, 2716 (1942)

38) F. Eirich und J. Riseman
J. Polymer Sci. 4, 417 (1949)

L e b e n s l a u f

Am 21. Dezember 1928 wurde ich, Hans Ulf Wladimir Rohde - Liebenau, als Sohn des Industrie - Kaufmanns Dr. rer.pol. Kurt Rohde - Liebenau und seiner Ehefrau Alix geb. Grosset in Berlin geboren.

Von 1935 - 1939 besuchte ich in Berlin-Charlottenburg die Volksschule und anschließend das Mommsengymnasium. Als im Herbst 1943 die Berliner Schulen geschlossen wurden, schickten meine Eltern mich nach Freiburg im Breisgau, wo ich das Friedrichgymnasium besuchte. Im Herbst 1944 kehrte ich nach Berlin zurück und überstand dort glücklich das Kriegsende, obgleich ich zum Volkssturm eingezogen wurde.

Bereits im Juli 1945 nahm das Charlottenburger Gymnasium den Unterricht wieder auf. An diesem Gymnasium legte ich am 23. Juni 1947 meine Reifeprüfung ab. Bis zu meiner Zulassung zum Studium arbeitete ich als Laborant im Werkstoff - Hauptlaboratorium der Siemens & Halske A.G. in Berlin.

Im Wintersemester 1948 wurde ich zum Studium der Chemie an der Technischen Universität Berlin zugelassen. Meine Diplomvorprüfung legte ich im November 1952 und die Diplomhauptprüfung im November 1956 an der Technischen Universität ab. Am 15. Oktober 1956 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert. An der Freien Universität studierte ich sechs Semester.

Seit dem Februar 1955 arbeite ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter am Fritz - Haber - Institut der Max - Planck - Gesellschaft in Berlin - Dahlem. Nach der Diplomarbeit wurde in diesem Institut die vorliegende Arbeit angefertigt.